

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René BRESSAT

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L. Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Préparation de Catalyseurs oxydes à base d'uranium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1er juillet 1965, devant la Commission d'examen

JURY

MM. M. PRETTRE

Président

J. COLONGE

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

B. CLAUDEL

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René BRESSAT

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L. Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Préparation de Catalyseurs oxydes à base d'uranium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1er juillet 1965, devant la Commission d'examen

JURY

MM. M. PRETTE

Président

J. COLONGE

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

B. CLAUDEL

Examineurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTE	Chimie industrielle	BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie-Physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique générale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	PHILBERT	Physique nucléaire
GAUTHIER Henri	Géologie générale	COHEN-ADAD	Chimie
WAUTIER	Zoologie	DAVID Louis	Géologie générale
CHOPIN	Chimie biologique	CHANEL	Psychophysiologie
CUEILLERON	Chimie	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	GAUTHIER Jean	Chimie
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	GAUME	Physique expérimentale
DEPRAZ	Physique nucléaire		

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

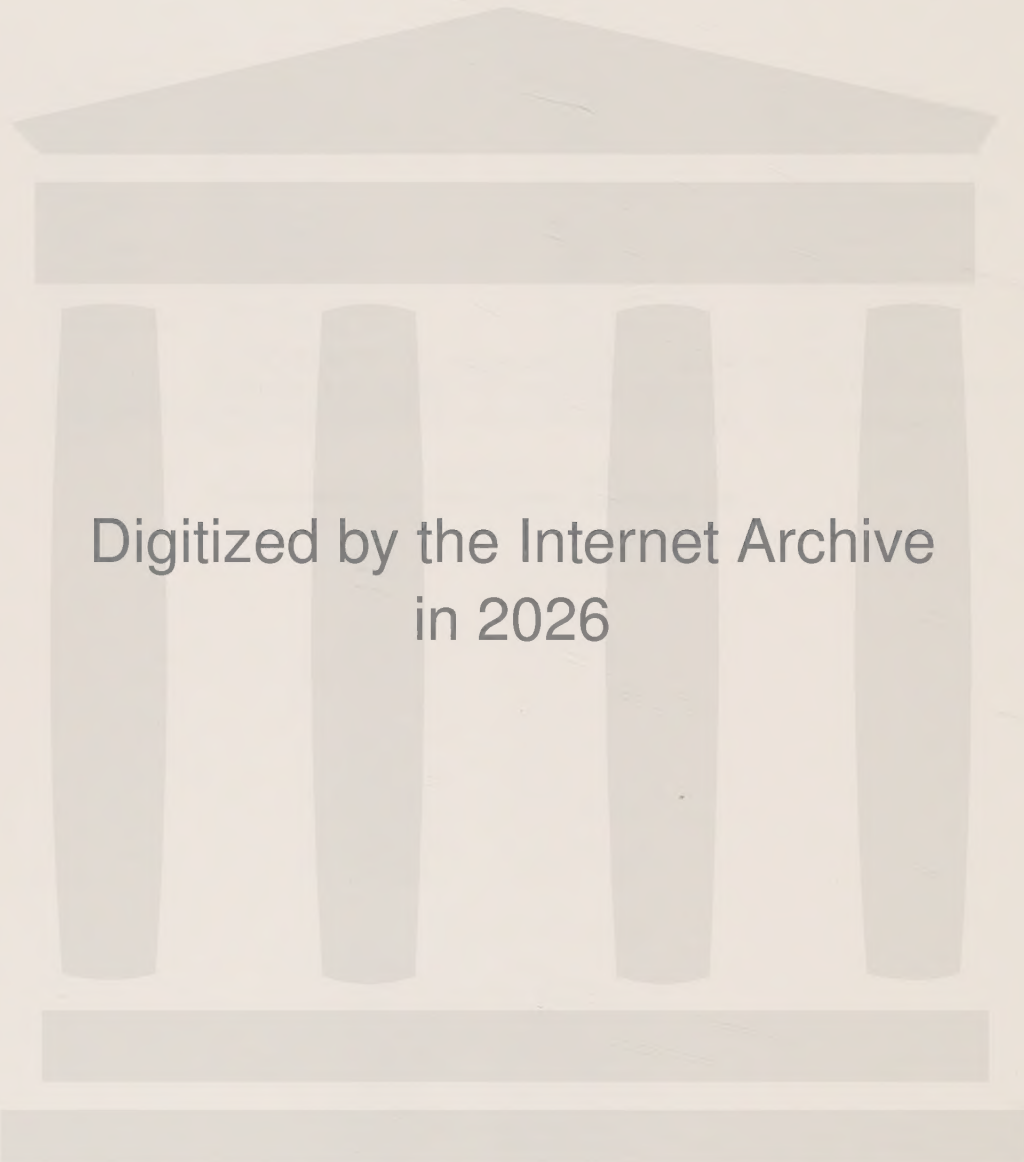
M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE
Correspondant de l'Académie des Sciences
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553416_0048

A Monsieur Y. TRAMBOUZE
Directeur Scientifique au Centre National de la
Recherche Scientifique

En témoignage de ma reconnaissance

A Monsieur B. CLAUDEL
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon
(I.N.S.A.)

En témoignage de ma profonde gratitude

A mes parents
A ma soeur
A mon frère

En témoignage de mon affection.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué, de 1961 à 1965, à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans avoir remercié son directeur, Monsieur le Professeur PRETTE de nous avoir accueilli dans son laboratoire.

Nous remercions également Monsieur TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé notre étude.

Que Monsieur CLAUDEL, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon (I.N.S.A.) trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour la part importante qu'il a prise dans l'orientation de nos recherches et l'interprétation des résultats.

Nous exprimons nos remerciements à Messieurs les Professeurs COLONGE et C. EYRAUD, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

La collaboration des différents services de l'Institut de Recherches sur la Catalyse nous a été précieuse. Nous remercions vivement leurs responsables et collaborateurs techniques, particulièrement Monsieur URBAIN, chef du Service d'Analyse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous sommes reconnaissant envers Monsieur de CALMES de l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

L'aide de Mademoiselle ARNAUD dans la réalisation de nombreux travaux nous a été précieuse. Qu'elle trouve ici l'expression de nos remerciements.

INTRODUCTION

Jusqu'à la deuxième guerre mondiale, le dioxyde d'uranium UO_2 , fabriqué à l'échelle du laboratoire n'avait trouvé que fort peu d'usages : coloration de verres et de céramiques, catalyse de quelques réactions minérales et organiques.

Les indications (articles et brevets) [1] [2] relatives à cette dernière application, bien que variées (synthèse de l'ammoniac, hydrogénations et oxydations organiques diverses) donnent peu de précisions sur la nature même de la masse active. Tout au plus permettent-elles de ranger UO_2 dans la catégorie des catalyseurs d'oxydo-réduction, donc à porteurs de charges mobiles. On a décrit d'autre part, l'emploi des oxydes de l'uranium comme promoteurs de catalyseurs de réactions organiques variées [2].

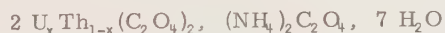
La mise en évidence et les applications de la fission du noyau $^{235}_{92}\text{U}$ ont entraîné un développement rapide des études de toute nature sur l'élément et sur ses composés. Par ailleurs, les débouchés de l'uranium appauvri posent un problème économique non encore résolu. L'utilisation de UO_2 comme catalyseur pourrait être un des plus intéressants [1] [2]. C'est avec l'intention de préparer un catalyseur d'oxydation à base de dioxyde d'uranium que nous avons entrepris cette étude.

L'activité d'un catalyseur étant liée à sa surface, nous sommes partis de dérivés de l'uranium dont la décomposition thermique à température modérée fournit des oxydes de grande surface : l'oxalate d'uranyle et l'oxalate d'uranium IV. Du fait de l'imprécision des résultats antérieurs, nous avons été amené à étudier de plus près, pour ces deux composés, d'une part le solide initial et tous les solides issus de sa décomposition, et, d'autre part les étapes intermédiaires menant dans des conditions variées des uns aux autres car, comme l'a souligné PRETTRE [3], l'activité d'un catalyseur est directement liée à son histoire, laquelle doit inclure la première des opérations dont l'enchaînement donne naissance au produit final.

Cependant, la définition même du catalyseur exige que la structure du solide soit bien définie et stable au cours de la réaction. Or nos recherches nous ont montré que le dioxyde d'uranium préparé à partir des oxalates, étant de grande surface, adsorbe si énergiquement l'oxygène atmosphérique que cela entraîne souvent, en même temps que la pyrophoricité, une modification, non seulement de composition, mais encore de structure. Nous avons donc été conduit à stabiliser l'uranium en l'incorporant dans le réseau stable de la thorine [4] [5] [6] dont la préparation, en particulier à partir de l'oxalate de thorium [7], et l'activité catalytique [8] [9] ont été étudiées dans notre laboratoire. C'est ainsi que nous avons préparé des catalyseurs $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_{2+y}$ par décomposition des oxalates mixtes d'uranium et de thorium et étudié les possibilités d'imprégnation de supports par l'intermédiaire de sels doubles solubles.

Nous exposerons d'abord les techniques expérimentales que nous avons utilisées, puis nous résumerons successivement nos études sur :

- la décomposition des oxalates d'uranyle et d'uranium IV,
- les oxalates mixtes uranium-thorium et les oxydes mixtes issus de leur décomposition,
- les essais de préparation du composé :



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A - MATIERES PREMIERES

Nous avons utilisé comme produits de départ le nitrate d'uranyle appauvri, de haute pureté, élaboré par la Société de Raffinage d'Uranium de Malvési à partir des combustibles irradiés de Marcoule et le nitrate de thorium recristallisé fourni par l'usine du Bouchet. Les résultats de l'analyse de ces produits donnés par les fournisseurs, exprimés en parties par million (p.p.m.) par rapport au métal sont les suivants :

Nitrate d'uranyle	Nitrate de thorium
Al < 50	Al < 15
Fe < 30	Fe < 15
Mg < 20	Na < 20
P < 100	Ti < 15
Si < 20	Si < 15
Th non décelé	U non décelé

Les différents réactifs employés pour la préparation des oxalates sont des produits RP, à l'exception de la rongalite qui ne peut être fournie qu'en qualité technique.

B - TECHNIQUES D'ANALYSE

I - Analyses chimiques

L'analyse des oxalates de départ : $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, et $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ et des oxydes simples ou mixtes issus de leur décomposition, nous a conduit à mettre au point des méthodes de dosage de l'uranium (tétravalent, hexavalent ou total) et du thorium. Nous avons repris la technique décrite antérieurement [7] pour les dosages de l'ion oxalate et de l'eau et la technique de récupération au moyen d'une trompe à chute, suivie de chromatographie en phase gazeuse, pour l'analyse des gaz de décomposition, selon le protocole mis au point par VERON [8] [9].

1/ Le dosage de l'uranium

a) *Uranium total par gravimétrie*

Le dosage gravimétrique de l'uranium est effectué suivant la méthode préconisée par GRUNDY et HAMER [10] : calcination du composé d'uranium à 1000°C pendant 8 heures, puis à 800°C pendant le même temps. Dans ces conditions, le produit final, rapidement refroidi jusqu'à la température ambiante à l'abri de l'humidité, est U_3O_8 . La précision est de l'ordre de 0,5 %.

Cette méthode ne s'applique pas aux composés mixtes uranium-thorium car il se forme dans ces conditions un solide de structure et de composition mal définies [11].

b) Dosage de l'uranium hexavalent : polarographie

L'analyse de l'uranium hexavalent est effectuée par polarographie classique à l'aide d'un appareil MECL, LX 1. La cellule est maintenue à la température constante de $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ grâce à un bain thermostatisé.

En milieu sulfo-phosphorique, U (VI) présente une vague de réduction cathodique dont le potentiel de demi-vague (par rapport à l'électrode au calomel saturé) est $E_{1/2} = + 0,05$ volt.

Mode opératoire

α) Mise en solution

Pour les oxydes, elle s'effectue dans l'acide phosphorique concentré et chaud, sous atmosphère d'azote. Dans ces conditions, il n'y a pas de changement du degré d'oxydation de l'uranium au cours de la dissolution [12]. On étend ensuite avec l'acide sulfurique 2 N, qui, non seulement, empêche la précipitation en milieu aqueux du phosphate uraneux, mais intervient aussi comme électrolyte support dans la polarographie de U (VI) [13]. La même solution (20 % H_3PO_4 concentré et 80 % H_2SO_4 , 2 N) servira à la fois au dosage de U (IV) et de U (VI) dans les oxydes simples ou mixtes.

Le dosage de l'uranium des oxalates mixtes d'uranium IV et de thorium peut se faire par cette méthode, après oxydation préalable de U (IV) en U (VI). Pour ce faire, on dissout en milieu nitrique fumant, ce qui élimine les ions oxalate. La solution obtenue permet le dosage de U (VI) (par polarographie) et de Th (IV) (par complexométrie, cf. infra).

β) Polarographie de l'uranium

Après mise en solution et prélèvement d'une partie aliquote, on enregistre directement et en sens inverse le polarogramme de la solution à analyser de + 0,2 à - 0,5 V, puis celui d'une solution étalon de composition connue, proche de la première. Un exemple du polarogramme obtenu est reproduit sur la figure 1.

γ) Calcul du pourcentage de U (VI)

La méthode des tangentes est utilisée pour déterminer les hauteurs de vague. Soit h_1 et h_2 les hauteurs correspondant respectivement à la solution inconnue et à la solution étalon. Si c_1 et c_2 sont les concentrations en U (VI) de ces deux solutions, on a, en raison de la proportionnalité entre la hauteur de vague (courant de diffusion) et la concentration de l'ion réduit sur la goutte de mercure :

$$c_1 = \frac{h_1}{h_2} c_2$$

La précision relative ne peut dépasser 5 % du fait des difficultés de mesure des hauteurs de vague. La sensibilité peut atteindre quelques p.p.m. dans les meilleurs cas (on a pu doser ainsi 5 p.p.m. d'uranium dans $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$).

c) Dosage de l'uranium tétravalent

L'uranium IV en milieu sulfo-phosphorique est oxydé par un excès de bichromate titré [14] et cet excès est déterminé en retour par le sel de Mohr en présence de diphénylamine sulfonée. Le pourcentage d'U (IV) est proportionnel à la quantité n de bichromate N/10 consommé :

$$\% \text{ U (IV) } = 1,19 \frac{n}{p}$$

p étant le poids de l'échantillon analysé.

La précision de la méthode est estimée à 1 %.

Exemple de dosage

L'analyse de U (IV), U (VI) et U total par gravimétrie sur un oxyde d'uranium fourni par le C.E.A. a donné les résultats suivants :

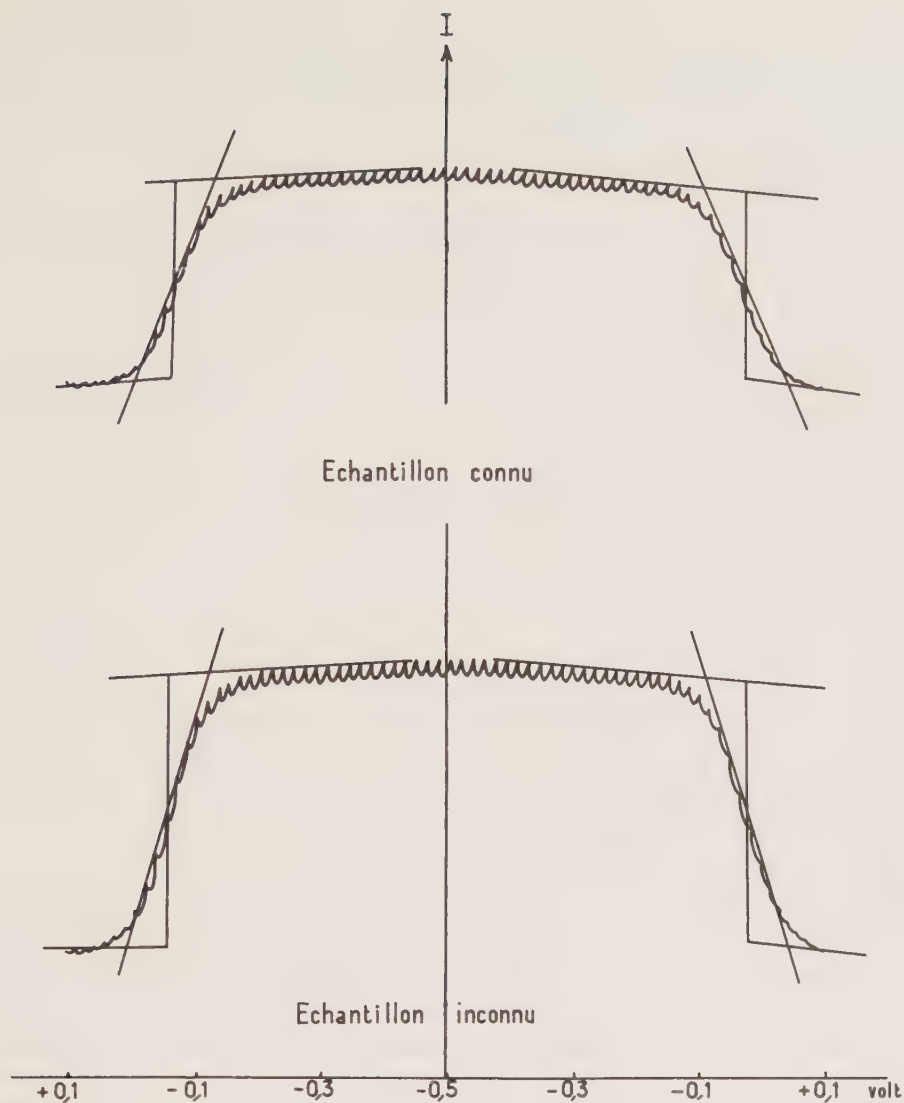


Figure 1 - Exemple de titrage polarographique de U (VI).

TABLEAU I

% U (IV)	% U (VI)	% UO ₂	% UO ₃	% d'oxyde	O/U volumétrique	O/U gravimétrique
73,7	13,5	83,6	16,2	99,8	2,184 ± 0,01	2,180 ± 0,01

2/ Le dosage du thorium

Le thorium est dosé sur une partie aliquote de la solution utilisée pour l'analyse de l'uranium (dissolution par l'acide nitrique fumant), suivant la méthode décrite par FRITZ et FORD [15].

En milieu acide dilué (pH 2 à 3), Th (IV) est complexé quantitativement par le sel disodique de l'éthylène diamine tétracétique (EDTA), Na₂H₂Y, en présence d'alizarine S qui sert d'indicateur de la concentration des ions Th (IV) :



On titre directement par l'EDTA jusqu'à virage du rose au jaune franc. On apprécie le changement de couleur soit visuellement, soit, pour les faibles teneurs en thorium, à l'aide d'un colorimètre LUMETRON émettant une radiation monochromatique de longueur d'onde 550 mμ (fig. 2). Il n'y a pas d'interférence avec les autres ions présents en particulier avec l'ion uranyle.



Figure 2 - Exemple de titrage colorimétrique du thorium.

Si n est le nombre de centimètre cubes d'EDTA M/10 utilisés, le pourcentage de thorium est :

$$\% \text{ Th} = 2,32 \frac{n}{p}$$

p étant le poids de produit dans la solution analysée.

Un échantillon test contenant 49,5 % d'oxalate de thorium a donné 49,3 à l'analyse. La précision de la méthode est celle des méthodes volumétriques classiques, c'est-à-dire 1 %.

II - Analyses spectrographiques

Les spectres d'arc de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe OPTICA B5 à réseau plan.

Les analyses par spectrographie infrarouge ont été effectuées avec un appareil PERKIN-ELMER n° 125 à double faisceau et double monochromateur, prisme et réseau.

III - Analyse du thorium par comptage de la radioactivité

Tel que nous venons de le décrire, le dosage du thorium dans les oxalates mixtes d'uranium et de thorium $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ présente les inconvénients suivants :

- mise en solution laborieuse nécessitant une attaque prolongée par l'acide nitrique fumant,
- utilisation de plusieurs grammes de produit pour que la précision soit effectivement limitée par les incertitudes sur les volumes de réactifs.

Aussi nous a-t-il paru intéressant de doser le thorium par comptage de la radioactivité des échantillons marqués au radio-thorium $^{228}_{90}Th$ ("RdTh"), lors de leur préparation. Avec un marquage au "RdTh" identique pour le nitrate de départ et suffisant pour masquer l'activité de l'uranium, celle d'un échantillon d'oxalate mixte uranium-thorium est proportionnelle à la quantité de thorium dans l'échantillon.

Cette technique suppose cependant que l'équilibre radio-actif entre les descendants du RdTh soit réalisé, donc que l'on opère en récipient clos et après un temps suffisant.

Mise en oeuvre expérimentale

On procède de la façon suivante :

- Les oxalates mixtes désirés sont précipités par l'acide oxalique à partir d'une solution de nitrate d'uranium IV et de nitrate de thorium marqué uniformément de manière telle que l'activité de l'oxalate de thorium pur préparé dans ces conditions soit d'environ 10 microcuries par gramme d'oxalate.
- Les oxalates sont déshydratés en dihydrate par chauffage pendant trois jours à 80°C dans une étuve.
- Un poids exactement déterminé d'environ 10 mg de dihydrate est déposé au fond des tubes porte-échantillons. On doit prendre garde à la reproductibilité géométrique afin d'éviter l'influence de l'autoabsorption des rayons gamma.
- Les tubes porte-échantillons sont bouchés et scellés avec de la piscéine et on attend quelques jours de manière à établir l'équilibre radio-actif avec le thoron.
- L'activité de l'oxalate d'uranium non marqué, et celle de l'oxalate de thorium dopé au radio-thorium sont mesurées par la technique de comptage à l'aide d'un cristal scintillant. On détermine ensuite celle des échantillons à doser.

Résultats

Le tableau II permet de comparer les résultats donnés sur les mêmes échantillons par l'analyse chimique et par comptage.

Précision de la méthode

Le temps de comptage pouvant être augmenté à loisir, la précision n'est limitée que par celle de la pesée et de la reproductibilité géométrique. Ces facteurs nous font évaluer à 2 % la précision de la méthode.

L'analyse du thorium par comptage, bien que moins précise que l'analyse chimique présente par rapport à cette dernière les avantages suivants :

- utilisation de quelques milligrammes de produit,
- rapidité du dosage, une heure environ par échantillon,
- analyse non destructive.

TABLEAU II

Echantillon	Poids (en mg)	Coups/ mn/mg	Pourcentage d'oxalate de thorium	
			par comptage	par analyse chimique
$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (marqué)	10,91	10 855	100	100
1	10,96	7 709	70,7	71,5
2	9,71	5 594	51	51,1
3	11,60	3 301	29,7	30,8
4	10,56	1 169	9,8	10,2
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (non marqué)	11,02	119	0	0

IV - Analyse radiocristallographique

Nous avons utilisé la méthode Debye-Scherrer de diffraction des poudres en nous servant de façon complémentaire : soit en montage par réflexion d'un diffractomètre à compteur C.G.R. (équipé d'un monochromateur à cristal courbé sélectionnant la raie K_{α_1} émise par une anticathode de cobalt ou de cuivre), soit d'un appareil BEAUDOUIN à enregistrement photographique (anticathode de cuivre, monochromatisation par absorption de $\text{Cu K}\beta$ par Ni).

Avec le diffractomètre, l'incertitude sur nos mesures d'angle est de deux minutes environ. Au tableau III figure le paramètre de la maille cubique d' UO_2 et de ThO_2 calculé à partir de nos résultats expérimentaux (a') et celui (a) donné dans la littérature.

TABLEAU III

Phase	a'	a	Réf.
UO_2	$5,469 \pm 0,007 \text{ \AA}$	$5,4704 \pm 0,0008$	[16]
ThO_2	$5,589 \pm 0,007 \text{ \AA}$	$5,5859 \pm 0,0005$	[17]

Avec le montage photographique, l'incertitude sur la mesure du diamètre des raies est évaluée à 0,2 mm, ce qui correspond, pour la chambre utilisée, à une incertitude angulaire de 18 minutes.

Cependant, en ce qui concerne les intensités relatives des raies d'un sel déterminé, on constate au diffractomètre à compteur d'assez larges variations d'un échantillon à l'autre, provenant très probablement de leur différence de texture [18] et qui sont accentuées par la disposition en plaque de l'échantillon [19]. Cette orientation privilégiée disparaît avec la chambre BEAUDOUIN où la poudre se trouve sur une aiguille tournant autour de son axe, perpendiculairement au faisceau X incident. C'est pourquoi nous donnerons les positions des raies telles qu'elles sont données par le diffractomètre à compteur, et les intensités relatives telles que nous les observons sur le film photographique. D'autre part, la technique photographique, outre la faible quantité de produit qu'elle requiert, permet, par l'augmentation du temps de pose, de mettre en évidence des raies que le diffractomètre, dans les conditions de son utilisation, n'indique que par des pics peu distincts du bruit de fond. Pour éviter la réhydratation ou l'oxydation de certains sels ou oxydes à l'atmosphère du laboratoire, nous avons adopté la technique suivante : un capillaire en verre de LINDEMANN (épaisseur de parois 1/100 mm) est rempli du sel initial et placé dans une nacelle dont nous complétons la charge par une quantité de sel telle que la précision de la pesée et des analyses chimiques correspondant à la phase intermédiaire cherchée soit suffisante, puis nous soumettons l'ensemble au traitement thermique voulu. L'aiguille est alors rapidement scellée et exposée aux rayons X.

V - Analyse par diffraction électronique

L'intérêt de cette technique par rapport à la précédente est de mettre en évidence les phases superficielles, d'épaisseur n'excédant pas 100 à 200 Å dans nos conditions expérimentales.

Nous avons utilisé un microscope électronique J.E.M. 5 G qui peut fonctionner en diffracteur d'électrons.

Les diagrammes de diffraction électronique ont été pris par réflexion sur des poudres comprimées en pastilles ; on observe sur ces diagrammes des anneaux de diffraction de rayon R, dont on peut déduire les distances interréticulaires d par la formule :

$$R = \frac{\lambda L}{d}$$

où L est une constante dépendant des caractéristiques du diffracteur et λ la longueur d'onde associée aux électrons. λL est mesuré par une expérience à blanc sur un film d'or.

C - TECHNIQUES DE DETECTION DES ETAPES REACTIONNELLES

L'étude de la décomposition thermique des oxalates nous a conduit à utiliser les techniques de détection des phases mises au point au laboratoire lors de l'étude de la décomposition de l'oxalate et du nitrate de thorium [7].

Nous avons employé séparément ou simultanément la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la méthode du pouvoir émanateur [20].

I - Thermogravimétrie (T.G.)

Nous avons opéré, soit par chauffage rapide d'un à 10°/mn avec pesée continue à la thermobalance, soit par thermogravimétrie lente discontinue.

1/ Les thermogravimétries en montée linéaire de température sont effectuées à la thermobalance UGINE-EYRAUD, le thermocouple étant placé au sein du produit. Pour les montées et régulations de température, nous avons utilisé un régulateur de la PYROMETRIE INDUSTRIELLE.

Afin de suivre visuellement l'évolution du produit au cours de la thermogravimétrie, nous avons, dans certaines expériences, remplacé le four électrique qui entoure habituellement le tube laboratoire de la balance par une résistance spiralée en fil Kanthal. Nous pouvons ainsi faire correspondre les changements d'aspect aux pertes de poids.

Nous avons travaillé soit dans l'air, soit sous vide, soit encore en atmosphère d'azote.

2/ Les thermogravimétries lentes avec montée en température de 5° par jour sont réalisées dans une étuve pourvue d'un dispositif régulateur. Le produit est journalièrement pesé à la balance analytique monoplateau au 1/10 mg.

3/ Thermogravimétries sélectives. Pour l'étude de la déshydratation des oxalates nous avons opéré de la façon suivante : nous avons suspendu à une nacelle à plusieurs plateaux contenant de l'anhydride phosphorique la coupelle remplie d'oxalate, le tube laboratoire étant balayé de la seconde vers la première, par un courant d'azote sec [7]. La perte de poids enregistrée correspond alors uniquement à la décarbonatation.

II - Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Nous avons utilisé l'appareillage classique décrit notamment par TURLIER [21] et également le dispositif de micro-A.T.D. inspiré de MAZIERES [22] et réalisé au laboratoire par PERRIN. Cet appareil de très faible inertie nous a permis de séparer des phénomènes thermiques que l'A.T.D. classique fait apparaître comme confondus.

III - Méthode du Pouvoir Emanateur (M.P.E.)

La méthode du pouvoir émanateur et sa mise en oeuvre expérimentale ont été décrites par CLAUDEL [7] [20].

Le marquage des échantillons, à deux microcuries par gramme d'oxalate hexahydraté, s'effectue de la même façon que celui précédemment décrit pour les oxalates mixtes.

IV - Utilisation simultanée des trois techniques

Pour accéder à une information valable, il est nécessaire de recourir à différentes techniques, mais leur mise en oeuvre individuelle se heurte à la difficulté de la reproductibilité des expériences. Aussi est-il bien préférable d'utiliser simultanément ces différentes techniques chaque fois que c'est possible.

C'est ce que nous avons fait en utilisant l'appareil construit par CLAUDEL [7], qui permet d'effectuer simultanément thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et mesure du pouvoir émanateur.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES OXALATES D'URANYLE ET D'URANIUM IV

A - OXALATE D'URANYLE

I - Rappel des travaux antérieurs

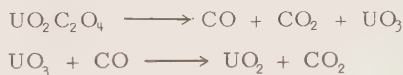
Dans les conditions usuelles du laboratoire, le trihydrate $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ est stable. D'après OECHSNER DE CONINCK [23], ce sel perd deux molécules d'eau à 100-120°C, la troisième ne partant qu'à 250°C. Cette réaction est réversible, 2 molécules d'eau sont reprises rapidement, la troisième beaucoup plus lentement. D'après STARITZKY et CROMER [24], les cristaux de trihydrate sont monocliniques et ont pour paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,61 \text{ \AA} \\ b = 17,04 \text{ \AA} \\ c = 9,41 \text{ \AA} \\ \beta = 98^\circ 02' \end{array} \right.$$

D'après BOULLÉ et collaborateurs [25] les diagrammes de diffraction X des trois hydrates sont identiques. Selon ces mêmes auteurs, l'étude thermogravimétrique de la décomposition effectuée à l'air permet de séparer la déshydratation de la décarbonatation. La première réaction a lieu en deux étapes : départ de deux molécules d'eau à 120°C et de la troisième à 210°C. La décarbonatation conduit d'abord à UO_2 isolable par trempe puis ce dernier s'oxyde en U_3O_8 et enfin en UO_3 . Sous vide ou en milieu réducteur, il se forme uniquement UO_2 selon la réaction :



Toutefois la présence d'oxyde de carbone dans les gaz de décomposition conduirait à admettre une décarbonatation en deux étapes, avec formation primaire du trioxyde et réduction de ce dernier par l'oxyde de carbone :



HOEKSTRA [26] admet le même mécanisme avec passage intermédiaire par un oxyde UO_{2+x} .

Par analyse thermique différentielle, PADMANABHAN et coll. [27] trouvent deux pics endothermiques de déshydratation et un pic exothermique de décarbonatation.

II - Préparation du trihydrate

On traite par l'acide oxalique une solution nitrique (pH = 0,4) de nitrate d'uranyle hexahydraté à 70 g/l suivant la méthode de STARITZKY et CROMER [24]. Le précipité formé est chauffé quelques heures à 80°C et l'on obtient un sel jaune, stable dans les conditions habituelles de température et d'hygrométrie. L'analyse chimique (Tableau IV) montre qu'il correspond à la formule $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

L'analyse spectrographique indique la présence de traces de Si, Mg et Fe.

TABLEAU IV

Ions ou moles	Nbre d'ions/g ou de moles/g	
	Valeur calculée	Valeur trouvée
Oxalate	$2,42.10^{-3}$	$2,38.10^{-3}$
Uranyle	$2,42.10^{-3}$	$2,43.10^{-3}$
Eau	$7,26.10^{-3}$	$7,23.10^{-3}$

III - Décomposition thermique de l'oxalate d'uranyle trihydraté1/ Observations qualitatives

En remplaçant le four de la balance Ugine-Eyraud par une résistance spiralée, nous avons pu examiner l'évolution du produit au cours d'un chauffage à l'air à la vitesse d'1°/mn. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.

TABLEAU V

Domaine de température	Couleur du produit	Résultats de la thermogravimétrie	Résultats de la dif-fraction X
20° à 60°	jaune clair	$UO_2C_2O_4, 3 H_2O$	$UO_2C_2O_4, 3 H_2O$
60° à 106°	jaune clair	$UO_2C_2O_4, 3 H_2O \longrightarrow UO_2C_2O_4, H_2O$	
106° à 145°	jaune clair	$UO_2C_2O_4, H_2O$	$UO_2C_2O_4, H_2O$
145° à 200°	jaune foncé	$UO_2C_2O_4, H_2O \longrightarrow UO_2C_2O_4$	
200° à 232°	jaune foncé	$UO_2C_2O_4$	$UO_2C_2O_4$
231° à 292°	{ une couleur noire apparaît au fond de la nacelle	Début d'une nouvelle perte de poids	$UO_2 + UO_2C_2O_4$
292° à 346°	{ la partie noi- re progresse vers le haut	$UO_2C_2O_4 \longrightarrow UO_2$	UO_2
346° à 458°	{ une coloration rouge brique apparaît sur la partie supé- rieure de la nacelle, la partie infé- rieure reste noire	$UO_2 \longrightarrow UO_{2,80}$	oxyde de structure U_3O_8

Toutes les transformations observées ont lieu par voie sèche.

2/ Emploi simultané de T.G., A.T.D. et M.P.E. [28]a) Décomposition à la pression atmosphérique

Les courbes de la figure 3 ont été obtenues au cours d'une seule et même expérience réalisée avec une vitesse de chauffe de 5°/mn sous atmosphère d'azote R dont la teneur en oxygène a été abaissée à 0,005 % en volumes par passage dans un four à cuivre.

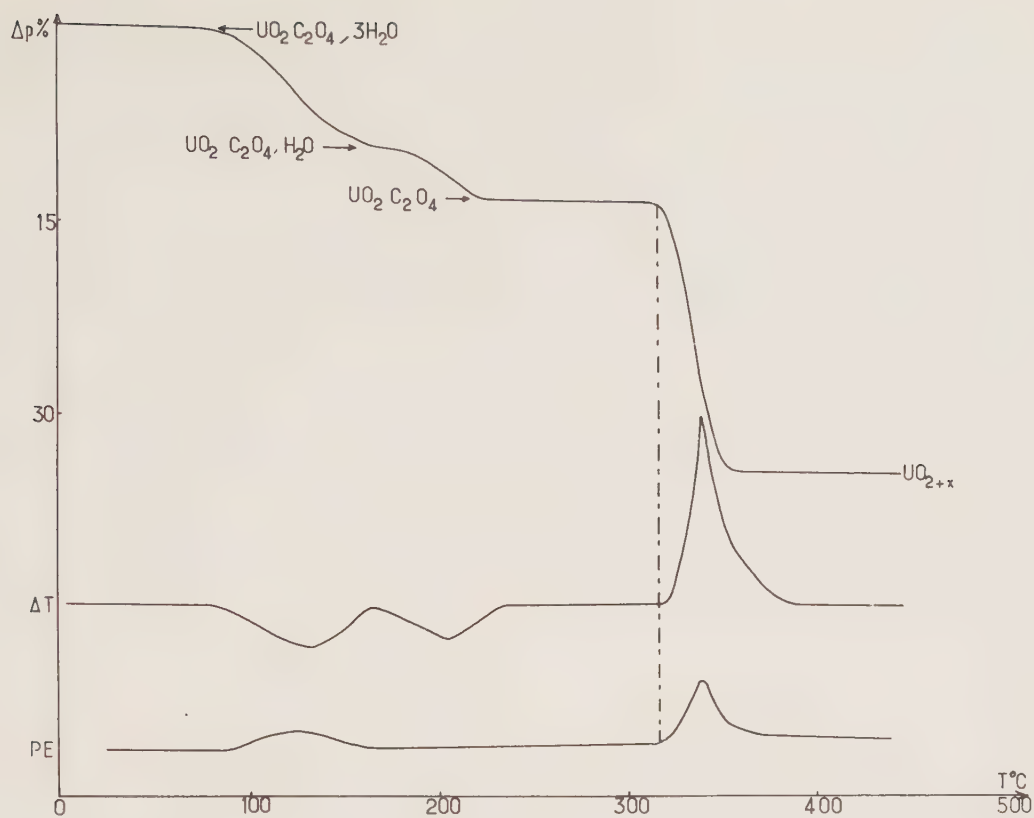


Figure 3 - Décomposition thermique de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote. Vitesse de chauffe : $4^\circ/\text{mn}$.

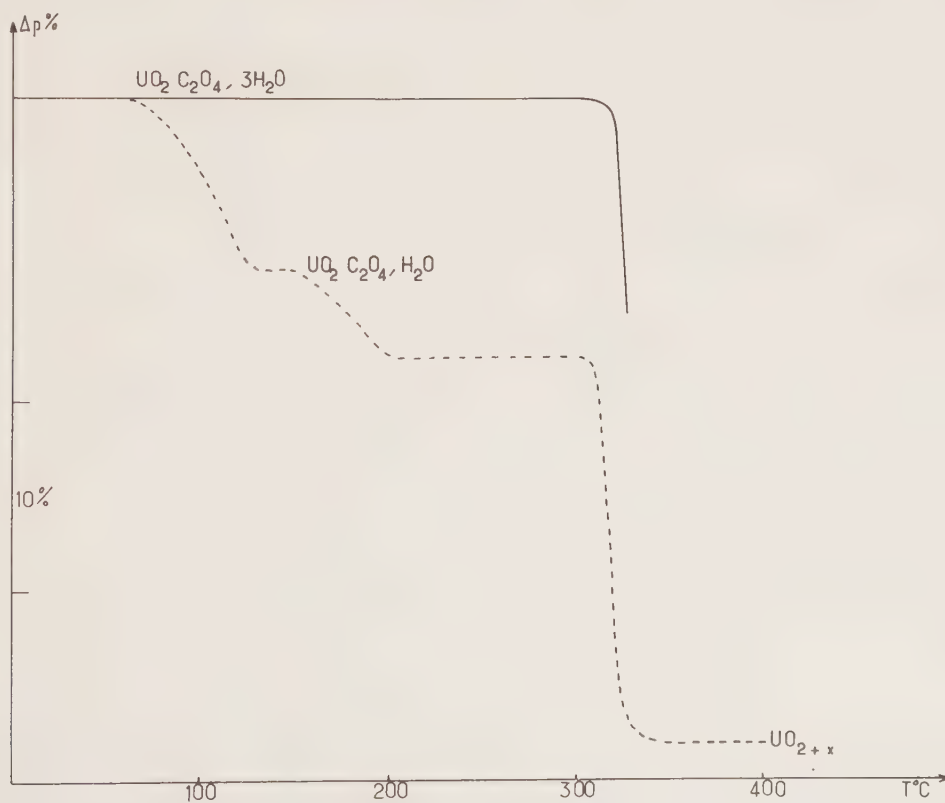


Figure 4 - Thermogravimétrie sélective sur $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote sec. Vitesse de chauffe : $4^\circ/\text{mn}$.

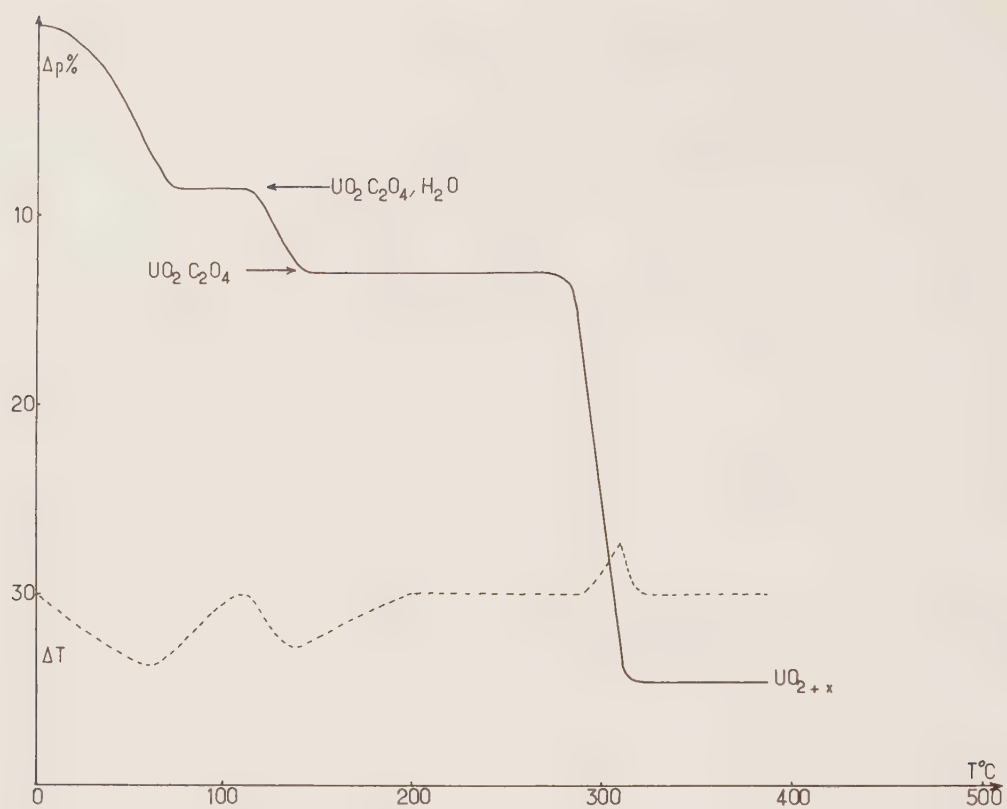


Figure 5 - Décomposition de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous vide. Vitesse de chauffe : $5^\circ/\text{mn}$.

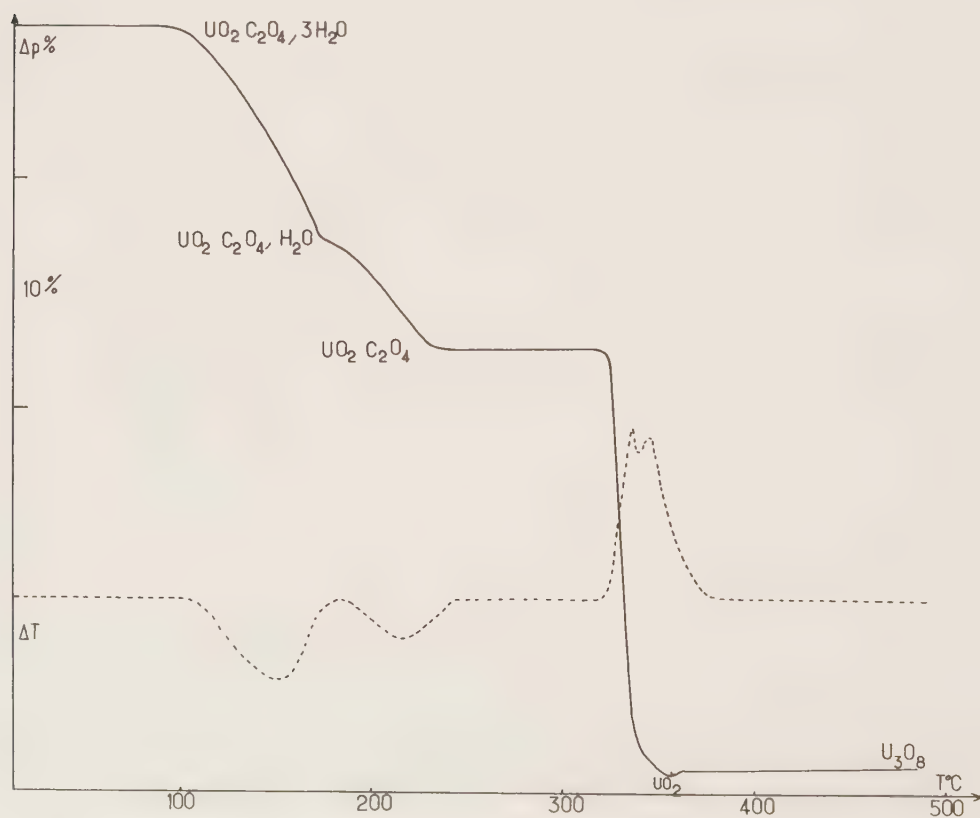


Figure 6 - Décomposition de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous air. Vitesse de chauffe : $10^\circ/\text{mn}$.

La correspondance entre les courbes de thermogravimétrie et d'A.T.D. révèle bien l'existence des deux étapes de déshydratation ainsi que l'exothermicité de la décarbonatation. La courbe de pouvoir émanateur montre que pendant la déshydratation seul le passage du tri au monohydrate se traduit par un pic, d'ailleurs peu marqué. On peut donc s'attendre, au moins pour le monohydrate et le sel anhydre, à des structures voisines. La thermogravimétrie sélective (fig. 4) est en accord avec l'interprétation des étapes successives que résume la figure 3.

b) *Décomposition sous vide de 10^{-5} mm de mercure*

La déshydratation se fait encore en deux étapes, qui mènent aux mêmes hydrates, mais à des températures inférieures (fig. 5). La décarbonatation est quasi explosive ; le produit est éjecté de la nacelle si on ne prend pas la précaution de le recouvrir de laine de verre. A la diffraction X le solide final se révèle être un mélange d' UO_2 et d'une faible quantité d'une (ou plusieurs) phases φ .

c) *Influence de l'atmosphère ambiante*

CLAUDEL [7] a mis en évidence l'influence de l'atmosphère ambiante sur les courbes de thermogravimétrie et d'A.T.D. dans le cas du nitrate et de l'oxalate de thorium. Nous avons effectué la même étude sur l'oxalate d'uranyle.

En effectuant simultanément sous air la thermogravimétrie et l'A.T.D., la décarbonatation se traduit non pas par un mais par deux pics exothermiques (fig. 6). La micro-A.T.D. confirme ce fait (fig. 7). Le deuxième pic qui apparaît au cours de la décomposition à l'air semble être dû

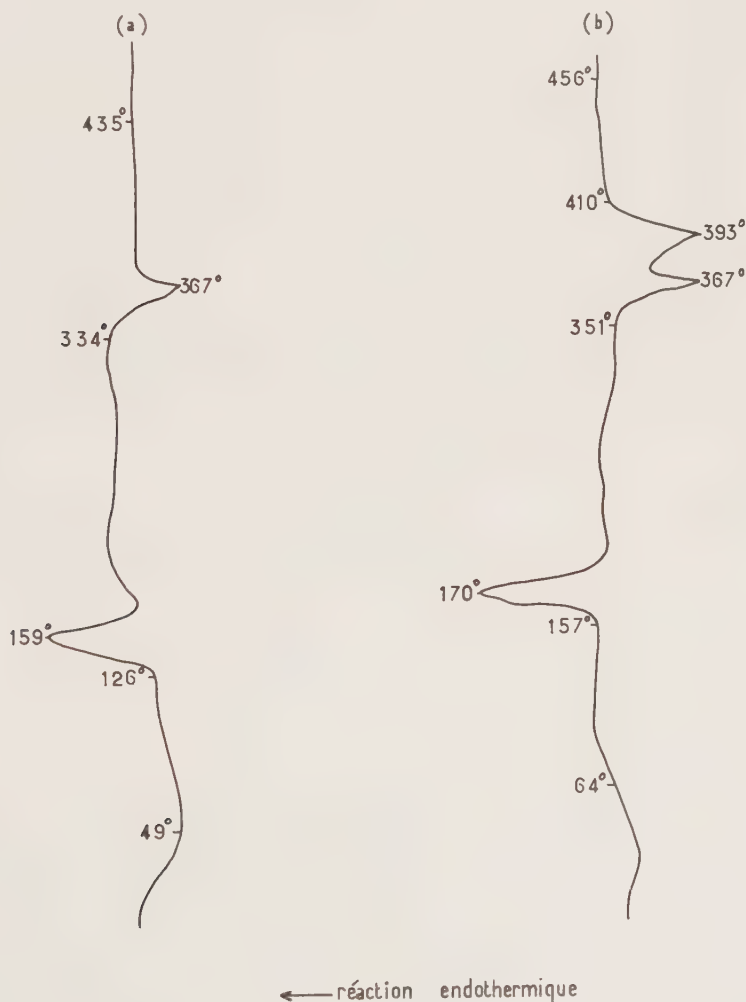


Figure 7 : Micro-ATD de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) sous azote ; b) sous air.

à l'oxydation de UO_2 , issu de la décomposition. En effet, il ne semble pas que dans le cas de l'oxalate d'uranyle, il se dégage des quantités de CO suffisantes pour qu'on puisse attribuer ce pic à une oxydation de l'oxyde de carbone comme c'était le cas pour l'oxalate de thorium [7]. La diffraction X montre qu'après le premier pic exothermique, il s'est formé UO_2 et qu'après le second on a U_3O_8 .

3/ Etude radiocristallographique des différentes phases isolées

Pour étendre le domaine d'existence des différentes phases intermédiaires détectées au cours de l'étude précédente, nous avons opéré par thermogravimétrie lente (fig. 8).

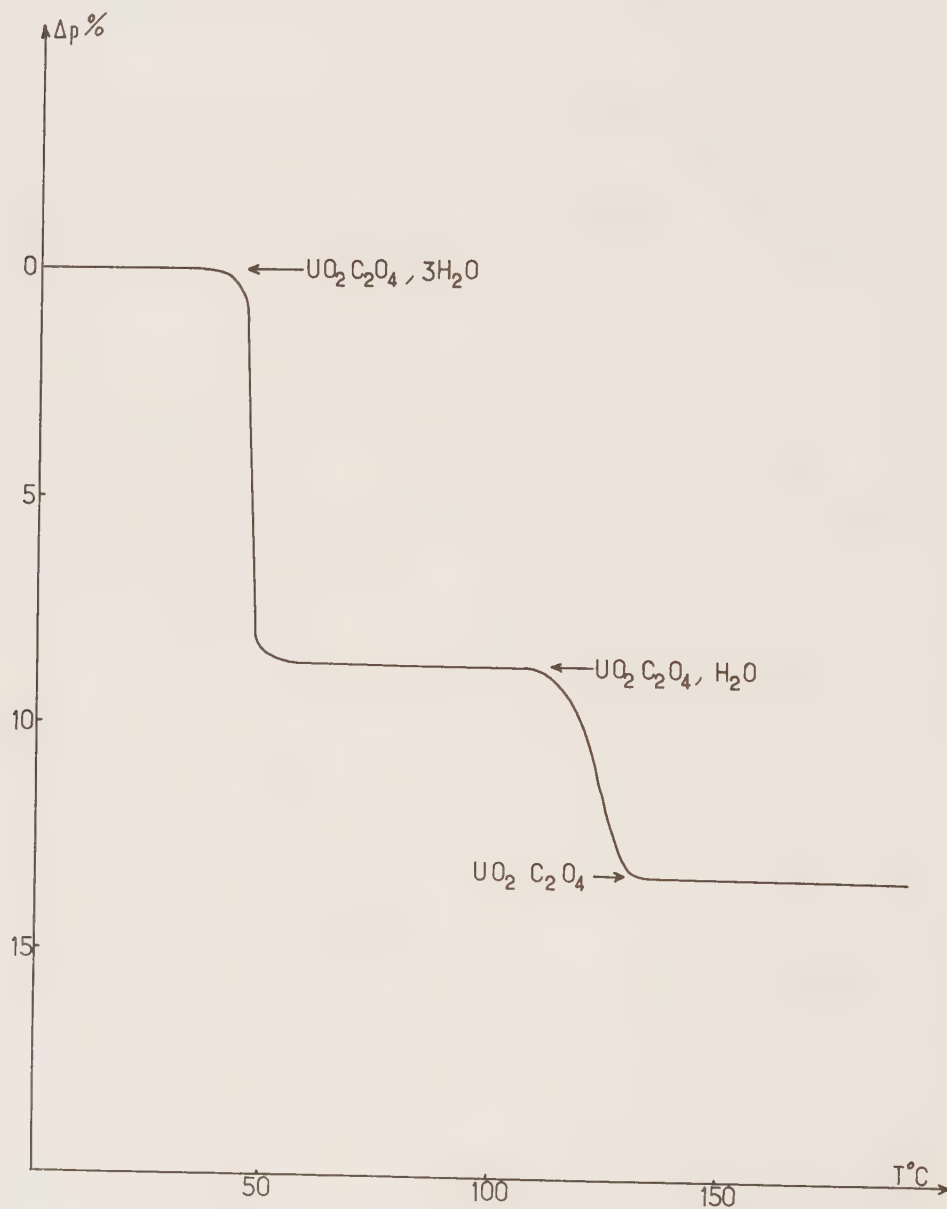


Figure 8 - Thermogravimétrie lente à $5^\circ/\text{jour}$ de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons pu établir [29] que les deux hydrates et le sel anhydre ont des structures voisines. Les diagrammes de diffraction obtenus au diffractomètre à compteur (fig. 9) ne sont pas identiques, comme l'affirment BOULLÉ et coll. [25].

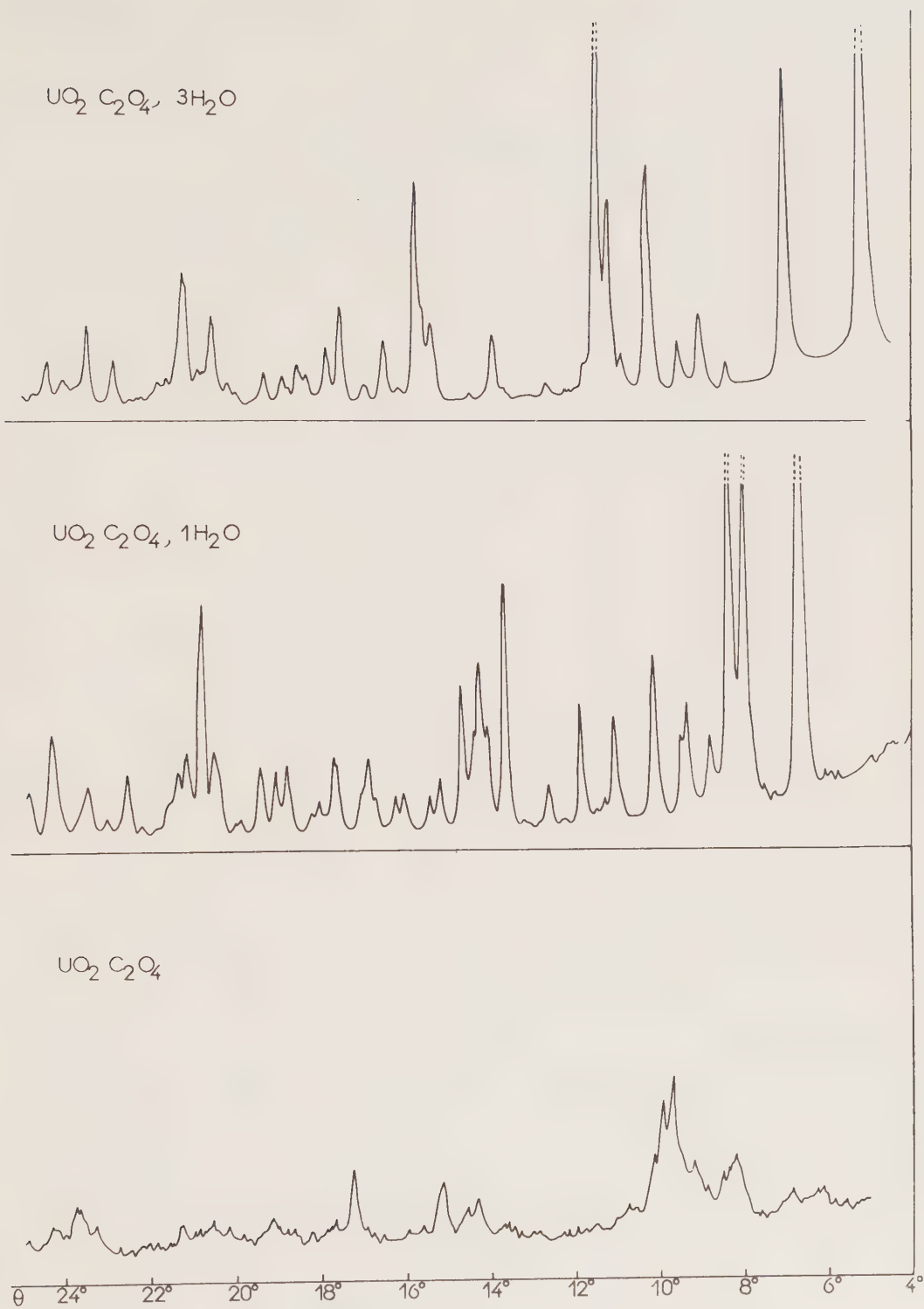


Figure 9 - Diagramme de diffraction X des oxalates d'uranyle (anticathode Cu).

UO₂C₂O₄, 3 H₂O

Le dépouillement du diagramme de diffraction est donné dans le tableau VI. Les résultats sont en très bon accord avec les données déjà publiées par STARITZKY et CROMER [24]. Le sel est monoclinique et les paramètres de la maille sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VI
Oxalate d'uranyle trihydraté

d(Å)	I	d(Å)	I
7,70	F	2,39	tf
6,21	F	2,34	tf
5,33	f	2,26	f
5,18	f	2,23	tf
4,95	f	2,19	F
4,82	f	2,14	tf
4,66	f	2,12	TF
4,36	tf	2,05	tf
4,26	TF	2,01	tf
3,89	TF	2,00	tf
3,52	tf	1,96	m
3,36	tf	1,93	m
3,33	tf	1,88	tf
3,28	tf	1,82	tf
3,26	tf	1,81	tf
3,16	m	1,77	tf
3,04	tf	1,76	tf
3,01	tf	1,75	m
2,95	tf	1,71	tf
2,90	f	1,67	m
2,84	m	1,62	tf
2,82	F	1,61	tf
2,72	m	1,59	tf
2,64	f	1,56	tf
2,49	m	1,55	tf
2,43	tf		

TABLEAU VII

Sel	UO ₂ C ₂ O ₄ , 3 H ₂ O [24]	UO ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ O	UO ₂ C ₂ O ₄
Paramètres de la maille monoclinique	a = 5,61 Å	a = 5,52 Å	a = 5,50 Å
	b = 17,04 Å	b = 16,98 Å	b = 16,67 Å
	c = 9,41 Å	c = 10,15 Å	c = 10,57 Å
	β = 98°02	γ = 100°03	β = 96°38

UO₂C₂O₄, H₂O

Le monohydrate est préparé en maintenant le trihydrate à 60°C pendant 24 heures à l'étuve. L'analyse chimique a donné les résultats suivants (Tableau VIII) :

TABLEAU VIII

Ions	Nbre ions g/g	
	Valeur calculée	Valeur trouvée
Oxalate	2,66.10 ⁻³	2,67.10 ⁻³
Uranyle	2,66.10 ⁻³	2,65.10 ⁻³

Du fait de la réhydratation rapide, les résultats du dosage de l'eau sont peu reproductibles.

L'analyse radiocristallographique est donnée dans le tableau IX et les paramètres de la maille monoclinique dans le tableau VII.

TABLEAU IX

Oxalate d'uranyle monohydraté - Radiation CoK α

Valeurs expérimentales				Valeurs calculées	h k l
θ	d(Å)	I	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	
6°03	8,49	F	0,0111	0,0111	0 2 0
7°57	6,47	F	0,0191	0,0191	0 2 1
9°28	5,43	tf	0,0271	0,0271	1 0 0
9°55	5,20	tf	0,0297	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0298 \\ 0,0299 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \overline{1} \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 1 \end{array} \right.$
10°22	4,97	m	0,0324	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0321 \\ 0,0327 \\ 0,0330 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 2 \\ 1 \ 1 \ 1 \\ 0 \ 3 \ 1 \end{array} \right.$
11°00	4,69	f	0,0364	0,0349	0 1 2
11°11	4,62	f	0,0376	0,0382	1 2 0
11°58	4,32	m	0,0430	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0430 \\ 0,0432 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ 1 \ 1 \\ 0 \ 2 \ 2 \end{array} \right.$
13°02	3,97	F	0,0509	0,0513	1 2 1
13°55	3,72	F	0,0578	0,0571	0 3 2
14°52	3,48	tf	0,0658	0,0652	1 3 1
16°05	3,23	m	0,0763	0,0765	0 4 2
16°46	3,10	tf	0,0832	0,0833	0 2 3
17°17	3,01	tf	0,0883	0,0886	$\overline{1} \ 1 \ 3$
17°54	2,91	F	0,0945	0,0949	$\overline{1} \ 2 \ 3$
19°09	2,73	f	0,1077	0,1082	2 0 0
19°55	2,62	tf	0,1160	0,1166	0 4 3
20°51	2,51	F	0,1267	0,1265	2 0 1
21°15	2,47	tf	0,1314	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1308 \\ 0,1309 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \overline{2} \ 2 \ 2 \\ 2 \ 3 \ 1 \end{array} \right.$
22°10	2,37	tf	0,1423	0,1416	0 5 3
22°52	2,30	f	0,1510	0,1504	$\overline{2} \ 4 \ 1$
24°15	2,18	tf	0,1687	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1647 \\ 0,1709 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \overline{2} \ 4 \ 2 \\ 2 \ 4 \ 1 \end{array} \right.$
24°30	2,16	F	0,1720	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1720 \\ 0,1722 \\ 0,1728 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \ 2 \ 2 \\ 0 \ 6 \ 3 \\ 0 \ 4 \ 4 \end{array} \right.$
24°58	2,12	F	0,1779	0,1776	$\overline{2} \ 5 \ 0$
25°12	2,10	tf	0,1813	0,1793	$\overline{1} \ 4 \ 4$
25°30	2,08	tf	0,1853	0,1859	$\overline{2} \ 3 \ 2$
26°41	1,99	m	0,2017	0,2019	$\overline{1} \ 0 \ 5$
27°45	1,92	m	0,2219	0,2204	$\overline{2} \ 3 \ 4$
28°43	1,86	f	0,2309	0,2283	0 6 4
29°25	1,82	f	0,2412	0,2435	$\overline{3} \ 0 \ 0$
29°56	1,79	tf	0,2490	0,2475	$\overline{3} \ 1 \ 2$

TABLEAU X

Oxalate d'uranyle anhydre - Radiation $\text{CoK}\alpha$

Valeurs expérimentales				Valeurs calculées	h k l
θ	d(Å)	I	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	
7°57	6,46	tf	0,0191	0,0188	0 2 1
9°25	5,47	tf	0,0267	0,0267	1 0 0
9°54	5,20	tf	0,0296	{0,0293	{0 0 2
				{0,0296	{1 1 0
10°35	4,87	m	0,0337	{0,0332	{0 3 1
				{0,0337	{1 1 1
11°17	4,57	m	0,0383	0,0383	1 2 0
11°34	4,46	TF	0,0402	0,0402	1 1 1
11°48	4,37	m	0,0417	0,0423	1 2 1
15°54	3,27	f	0,0750	{0,0748	{0 5 1
				{0,0753	{0 4 2
16°45	3,11	f	0,0830	0,0829	1 0 3
17°02	3,05	f	0,0858	0,0858	1 1 3
17°41	2,95	m	0,0923	{0,0918	{0 3 3
				{0,0926	{1 0 3
19°47	2,64	tf	0,1145	0,1138	1 2 3
20°12	2,59	tf	0,1192	{0,1186	{2 2 0
				{0,1194	{2 2 1
20°41	2,53	m	0,1247	0,1236	2 1 1
21°49	2,41	f	0,1381	0,1378	0 5 3
22°01	2,39	f	0,1405	0,1410	2 2 2
22°28	2,34	f	0,1460	0,1467	2 3 1
24°09	2,19	tf	0,1674	0,1694	0 6 3
24°59	2,12	f	0,1784	0,1789	2 5 0
27°22	1,95	tf	0,2113	0,2106	2 6 0
27°54	1,91	f	0,2189	0,2194	1 3 5
28°14	1,89	m	0,2238	0,2242	2 3 4
28°34	1,87	f	0,2286	0,2290	0 4 5
29°16	1,83	tf	0,2390	0,2385	3 0 1

 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Le sel anhydre est obtenu par thermogravimétrie sous vide en palier isotherme à 150°.

L'analyse radiocristallographique et les paramètres de la maille monoclinique sont donnés dans les tableaux X et VII.

B - OXALATE D'URANIUM IV

I - Rappel des travaux antérieurs

D'après KOHLSCHUTTER et ROSSI [30] l'oxalate d'uranium IV hexahydraté vert clair perd toute son eau à 200°, le résidu est violet pâle.

Dans une étude de peu antérieure à nos recherches, JENKINS et collaborateurs [31] ont trouvé que le système cristallin de l'oxalate d'uranium hexahydraté est triclinique avec comme paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 6,388 \text{ Å} \\ b = 6,388 \text{ Å} \\ c = 7,881 \text{ Å} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = 91,64^\circ \\ \beta = 91,64^\circ \\ \gamma = 89,45^\circ \end{array} \right.$$

CAPPELLINA, CARASSITI et FABBRI [32] ont suivi par thermogravimétrie et spectrométrie infrarouge la décomposition à l'air du sel hydraté. WENDLANDT et coll. [33] l'ont étudiée par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, et ont trouvé les trois étapes endothermiques suivantes :

- $U(C_2O_4)_2, 6 H_2O \longrightarrow U(C_2O_4)_2, 2 H_2O + 4 H_2O$
- $U(C_2O_4)_2, 2 H_2O \longrightarrow U(C_2O_4)_2, H_2O + H_2O$
- Décarbonatation avec formation d'un mélange d'oxydes.

II - Préparation de l'hexahydrate

Le mode de préparation s'inspire de la méthode décrite par GRINBERG [34]. A 50 g de nitrate d'uranyle hexahydraté dissous dans un litre d'une solution nitrique N, on ajoute 30 g de rongalite, sulfoxylate de sodium stabilisé au formol, de formule globale $NaHSO_2, CH_2O, 2 H_2O$, qui réduisent les ions UO_2^{2+} dès la température ambiante. On évite ainsi les inconvénients d'une réduction à chaud par l'hydrosulfite ($Na_2S_2O_4$) seul, durant laquelle se forme du soufre colloïdal. La réduction, effectuée sous courant d'azote, est terminée en trois heures au bout desquelles on contrôle l'absence d' UO_2^{2+} par le test au ferrocyanure [35]. On précipite alors l'oxalate par addition d'acide oxalique. Il est nécessaire d'effectuer de nombreux lavages à l'eau et à l'alcool pour éliminer totalement la rongalite du précipité. Celui-ci est séché sur papier filtre à température ambiante. L'analyse a donné les résultats suivants (Tableau XI) :

TABLEAU XI

Ions ou moles	Nbre d'ions g ou de moles/g	
	Valeur calculée	Valeur trouvée
Oxalate	$3,82.10^{-3}$	$3,83.10^{-3}$
Uranium (IV)	$1,91.10^{-3}$	$1,91.10^{-3}$
Eau	$11,46.10^{-3}$	$11,5 .10^{-3}$

et correspond donc bien à $U(C_2O_4)_2, 6 H_2O$. Le produit est efflorescent dans les conditions usuelles du laboratoire.

L'analyse spectrographique indique de faibles traces de Si, Mg et Fe.

III - Décomposition thermique de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté

1/ Observations qualitatives

En opérant avec le même dispositif que dans le cas de l'oxalate d'uranyle à la vitesse de chauffe de $2^\circ/mn$, on obtient les résultats donnés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Domaine de température	Couleur du produit	Résultats de la thermogravimétrie	Résultats des rayons X
20 à 50°	vert clair	$U(C_2O_4)_2, 6 H_2O$	$U(C_2O_4)_2, 6 H_2O$
50 à 95°	vert clair	$U(C_2O_4)_2, 6 H_2O \longrightarrow U(C_2O_4)_2, 2 H_2O$	$U(C_2O_4)_2, 2 H_2O$
95 à 110°	vert clair	$U(C_2O_4)_2, 2 H_2O$	
110 à 200°	du vert clair au gris rose	$U(C_2O_4)_2, 2 H_2O \longrightarrow U(C_2O_4)_2, H_2O$	
200 à 205°	gris rose	$U(C_2O_4)_2, H_2O$	UO_2 et $U(C_2O_4)_2$
205 à 230°	gris rose	$U(C_2O_4)_2, H_2O \longrightarrow U(C_2O_4)_2$	
230°	gris rose	$U(C_2O_4)_2$	
230 à 280°	du gris rose au brun	$U(C_2O_4)_2 \longrightarrow UO_2$	

Toutes les transformations ont lieu par voie sèche.

2/ Emploi simultané de T.G., A.T.D. et M.P.E. [28]

a) *Décomposition à la pression atmosphérique*

La décomposition sous azote à 4°/mn (fig. 10) montre trois étapes endothermiques de déshydratation suivies par la décarbonatation également endothermique, l'interprétation des pics d'A.T.D. résultant de la thermogravimétrie sélective (fig. 11). La courbe de pouvoir émanateur (fig. 10) ne fait apparaître qu'un pic au cours de la déshydratation (passage $6 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$) et confirme les résultats de l'A.T.D. et de la thermogravimétrie sélective quant à la température de début de décarbonatation. L'analyse radiocristallographique du produit final indique qu'il cristallise dans le système d' UO_2 avec un paramètre très voisin.

b) *Décomposition sous vide de 10^{-5} mm de mercure*

La décomposition sous vide du dihydrate n'apporte rien de nouveau par rapport aux résultats obtenus sous azote R purifié (fig. 12). L'analyse des gaz dégagés après chauffage sous vide à 450°C pendant six heures et recueillis à l'aide d'une trompe à chute [8], donne des quantités sensiblement égales de CO_2 et de CO, cette égalité ne pouvant être stricte en raison de l'adsorption des gaz sur l'oxyde et de la dismutation d'une partie du CO ($2 \text{ CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). Cette dismutation provoque un dépôt de carbone sur le produit final.

c) *Influence de l'atmosphère ambiante*

A l'air, la décarbonatation se traduit par un pic exothermique (fig. 13) et non plus par un pic endothermique comme c'est le cas sous vide ou sous azote, et la micro-A.T.D. confirme ce fait (fig. 14).

Le pic exothermique peut être attribué, soit à l'oxydation du dioxyde d'uranium, soit à l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone sur l' UO_2 formé, soit très probablement, aux deux. A l'analyse radiocristallographique, le produit final se révèle être la phase U_3O_8 .

d) *En conclusion*

La décomposition thermique de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté en montée rapide de température permet d'isoler les intermédiaires suivants : $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $2 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, H_2O lorsqu'elle est effectuée à la pression atmosphérique. Dans tous les cas, à notre régime de chauffe, la décarbonatation commence avant que la déshydratation ne soit achevée. L'oxyde formé est UO_2 quand la décomposition a lieu sous vide ou en atmosphère inerte. A l'air, UO_2 subit une oxydation au fur et à mesure de sa formation. Le travail postérieur de BHARADWAJ et VASUDEVA MURHTY [36] a confirmé nos résultats. Ces auteurs ont par ailleurs conclu de l'analyse des gaz dégagés sous vide qu'il se formait du carbonate au cours de la décomposition. Un tel intermédiaire avait déjà été soupçonné dans le cas de l'oxalate de thorium [7].

3/ Etude radiocristallographique des différentes phases isolées (fig. 15)

L'enregistrement du P.E. (fig. 10) permet de supposer que le sel anhydre et les hydrates à 2 et 1 moles d'eau ont une structure voisine, mais différente de celle de l'hexahydrate. C'est effectivement ce que nous avons trouvé [37].

$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $6 \text{ H}_2\text{O}$

L'analyse radiocristallographique du sel fraîchement préparé est donnée dans le tableau XIII. Les résultats sont en bon accord avec ceux de JENKINS et coll. [31] : réseau triclinique très proche d'un réseau quadratique :

$$\begin{aligned} a \approx b &\approx 6,32 \text{ \AA} \\ c &\approx 7,89 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse volumique trouvée par picnométrie dans le benzène ($\rho = 2,58 \text{ g/cm}^3$), montre qu'il y a une molécule par maille.

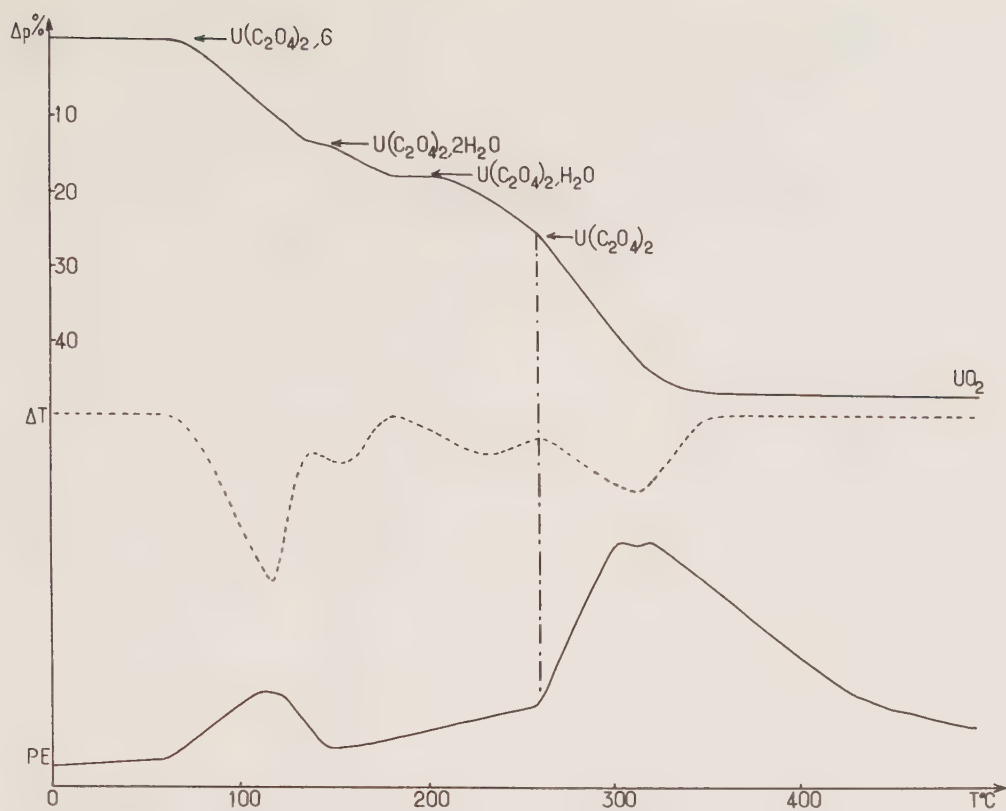


Figure 10 - Décomposition thermique de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote. Vitesse de chauffe : $4^\circ/\text{mn}$.

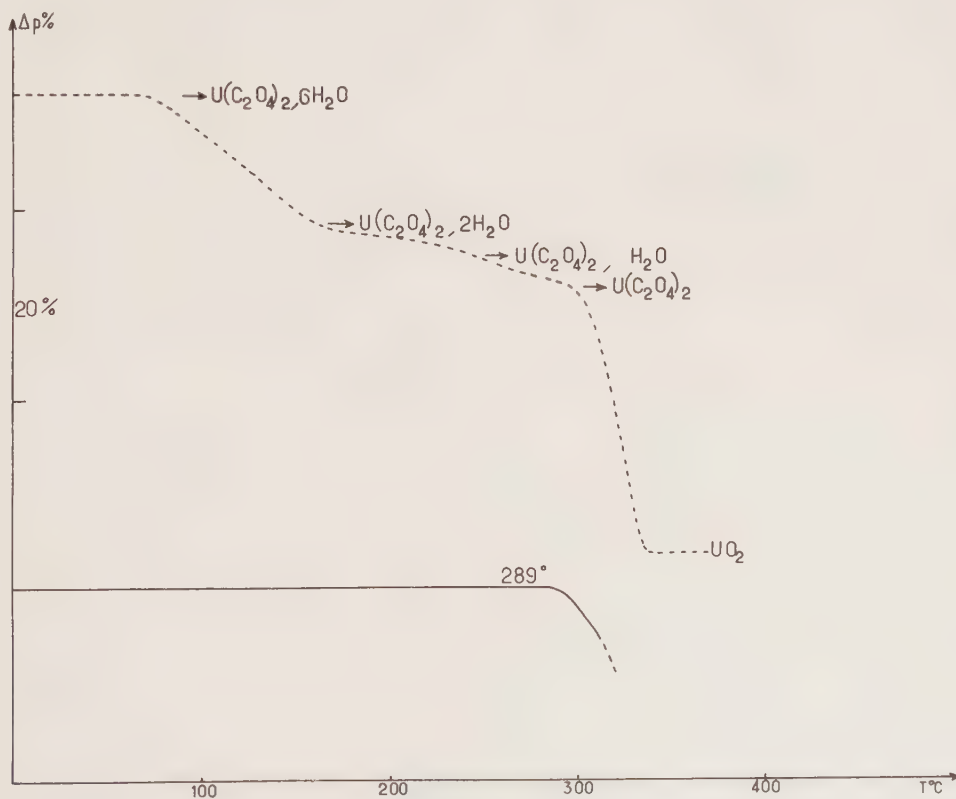


Figure 11 - Thermogravimétrie sélective sur $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote sec. Vitesse de chauffe : $4^\circ/\text{mn}$.

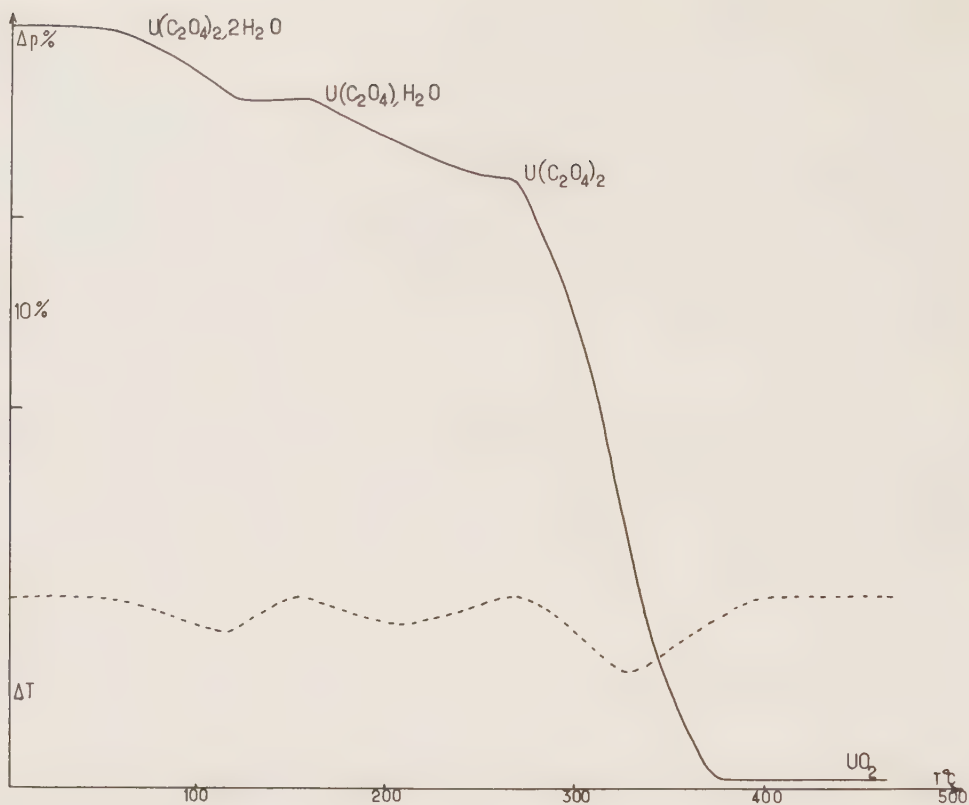


Figure 12 - Décomposition de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous vide. Vitesse de chauffe : $5^\circ/\text{mn}$.

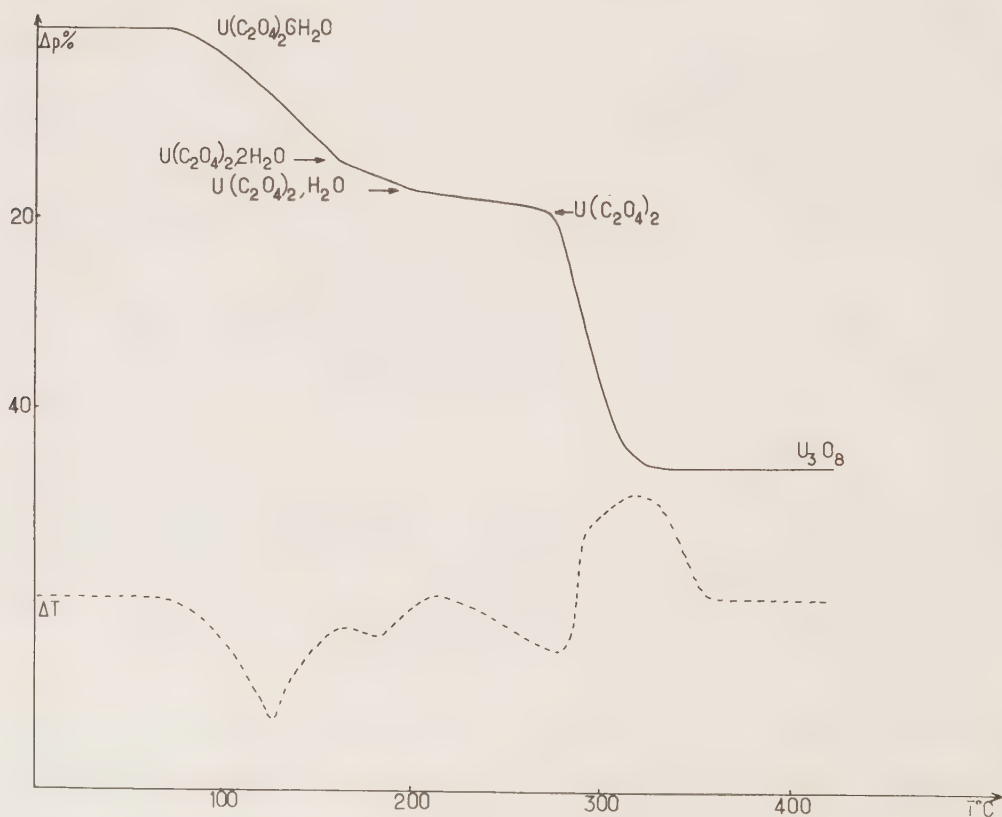


Figure 13 - Décomposition thermique de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sous air vitesse de chauffe : $10^\circ/\text{mn}$.

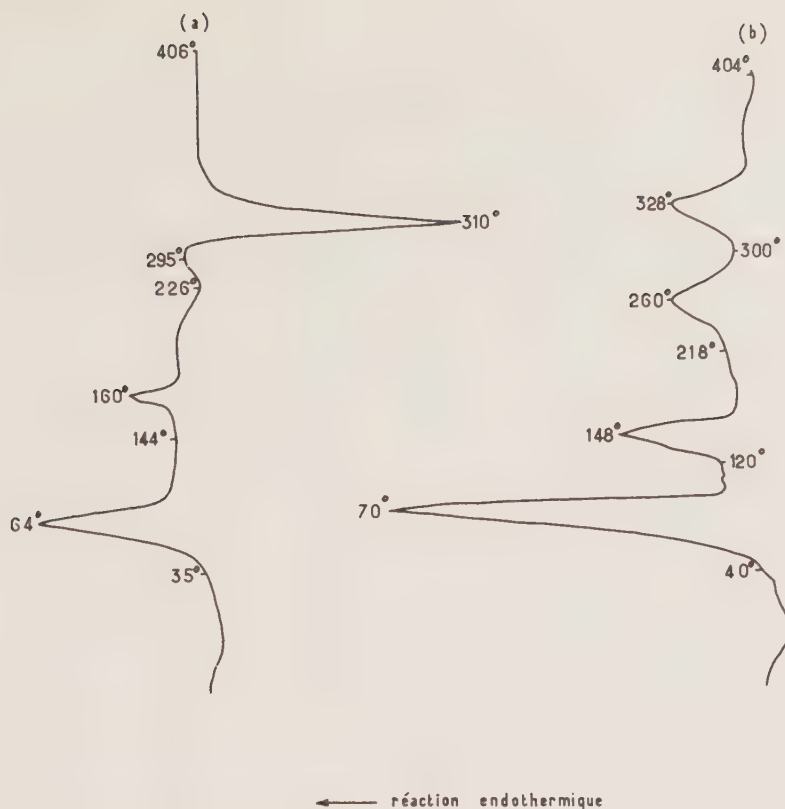


Figure 14 - Micro-ATD de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6 H_2O$. a) sous air ; b) sous azote.

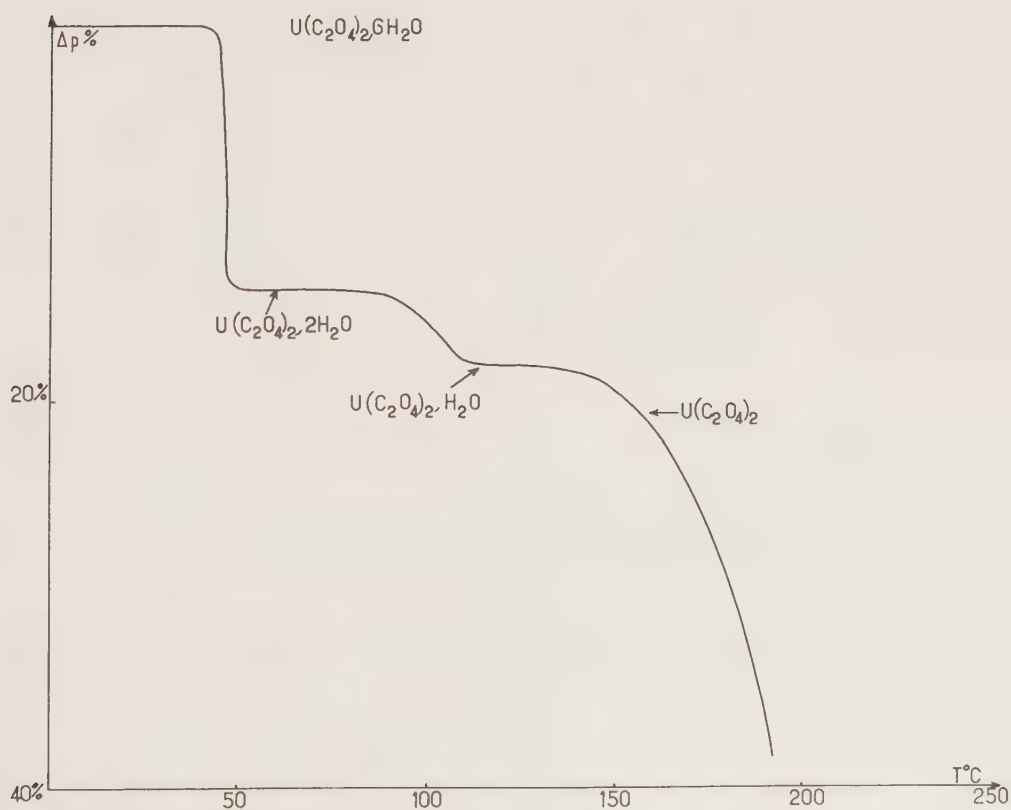


Figure 15 - Thermogravimétrie lente à 5°/jour de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

TABLEAU XIII

Oxalate d'uranium IV hexahydraté - Radiation CoK_α

$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$			h k l
θ	I	$d(\text{\AA})$	
6°40	F	7,89	0 0 1
8°15	TF	6,32	1 0 0
10°20	m	4,98	
10°35	m	4,87	
11°27	f	4,50	
13°06	m	3,95	
14°33	tf	3,56	
15°20	tf	3,38	
15°42	tf	3,30	
16°20	f	3,18	2 0 0
17°00	f	3,06	
17°27	m	2,98	
17°54	m	2,91	
18°20	f	2,84	2 1 0
19°08	tf	2,73	
19°40	tf	2,66	

 $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$

Le dihydrate est obtenu par chauffage isotherme à 60°, à l'étuve. L'analyse chimique a donné les résultats du tableau XIV.

TABLEAU XIV

Ions ou moles	Nbre d'ions g/g	
	Valeur calculée	Valeur trouvée
Uranium (IV)	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$
Oxalate	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$
Eau	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-3}$

Le tableau XV résume les résultats de l'analyse radiocristallographique à partir desquels nous avons pu indexer les raies et trouver les paramètres d'un réseau orthorhombique.

$$\begin{cases} a = 10,47 \text{ \AA} \\ b = 9,43 \text{ \AA} \\ c = 8,49 \text{ \AA} \end{cases}$$

Les mesures de la masse volumique ont donné : $\rho = 3,10 \text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à quatre molécules par maille.

Les résultats que nous avons trouvés pour l'hexahydrate et le dihydrate sont en bon accord avec une nouvelle étude de JENKINS et coll. [38], postérieure à la nôtre.

 $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{ H}_2\text{O}$

Le monohydrate s'obtient par thermogravimétrie sous vide en palier isotherme à 70°C. A l'air, il se transforme très rapidement en dihydrate.

L'analyse radiocristallographique (Tableau XVI) permet d'identifier un système orthorhombique dont les paramètres sont :

$$\begin{cases} a = 8,71 \text{ \AA} \\ b = 10,81 \text{ \AA} \\ c = 8,46 \text{ \AA} \end{cases}$$

TABLEAU XV

Oxalate d'uranium IV dihydraté - Radiation CoK_α

Valeurs expérimentales				Valeurs calculées	h k l
θ	d(Å)	I	sin ² θ	sin ² θ	
9°30	5,43	TF	0,0272	0,0274	1 1 1
9°50	5,24	F	0,0292	0,0292	2 0 0
10°56	4,72	tf	0,0360	0,0360	0 2 0
12°10	4,24	tf	0,0444	0,0444	0 0 2
14°50	3,49	tf	0,0655	{0,0651 0,0657	{2 2 0 3 0 0
15°42	3,31	tf	0,0732	{0,0736 0,0748	{2 0 2 3 1 0
16°28	3,15	m	0,0804	0,0804	0 2 2
17°03	3,05	m	0,0860	0,0859	3 1 1
18°24	2,83	tf	0,0996	0,0993	1 3 1
19°18	2,71	f	0,1092	0,1096	2 2 2
19°56	2,62	tf	0,1162	0,1167	4 0 0
23°03	2,28	f	0,1533	0,1525	4 2 0
23°30	2,24	f	0,1590	0,1570	3 3 1
24°42	2,14	tf	0,1746	0,1740	2 4 0

TABLEAU XVI

Oxalate d'uranium IV monohydraté - Radiation CoK_α

Valeurs expérimentales				Valeurs calculées	h k l
θ	d(Å)	I	sin ² θ	sin ² θ	
7°48	6,59	f	0,0184	0,0181	0 1 1
9°30	5,40	TF	0,0272	0,0272	1 1 1
11°03	4,66	f	0,0367	0,0367	2 0 0
12°12	4,25	f	0,0447	0,0447	0 0 2
13°27	3,85	tf	0,0541	0,0548	2 1 1
14°45	3,51	f	0,0648	0,0642	2 2 0
16°50	3,15	m	0,0807	{0,0814 0,0815	{1 2 2 2 0 2
18°30	2,82	m	0,1007	0,1007	0 0 3
19°20	2,70	m	0,1096	0,1090	2 2 2
20°03	2,61	tf	0,1175	0,1167	1 1 3
22°30	2,34	tf	0,1465	0,1469	4 0 0
23°10	2,28	m	0,1548	0,1549	3 2 2
24°42	2,14	f	0,1746	{0,1717 0,1833	{1 3 3 3 0 3
25°42	2,07	m	0,1880	0,1902	3 1 3
26°36	2,00	f	0,2005	0,1992	2 3 3
29°48	1,80	m	0,2470	0,2476	4 0 3

U(C₂O₄)₂

Le sel anhydre se prépare par thermogravimétrie isotherme sous vide. La diffraction X (Tableau XVII) donne un diagramme pauvre en raies et nous n'avons pas pu les indexer. Cependant, par analogie avec l'oxalate anhydre de thorium [37], on peut penser qu'il correspond à un système orthorhombique.

TABLEAU XVII

$d(\text{\AA})$	I
6,05	m
5,17	m
4,64	TF
2,95	f
2,68	f
2,39	f
2,34	f
1,98	f

C - ETUDE DU PRODUIT FINAL

Le but de notre étude étant de préparer un dioxyde d'uranium UO₂ bien défini en vue de son emploi comme catalyseur d'oxydation, nous avons étudié de manière approfondie les propriétés du produit de la décomposition thermique des deux oxalates.

I - Analyses chimique et radiocristallographique

Les résultats sont résumés dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Produit de départ	Conditions de la décomposition	Rapport O/U du produit final	Couleur	Structure trouvée par diffraction X
UO ₂ C ₂ O ₄ , 3 H ₂ O	Vide dynamique 10 ⁻⁴ mm Hg t° = 450°C	$\frac{O}{U} = 2,21_3$	gris sombre	UO ₂ + U ₃ O ₈
	Vide statique t° = 350°C	$\frac{O}{U} = 2,04_1$	gris sombre	UO ₂
	Sous air t° = 450°C	$\frac{O}{U} = 2,80$	rouge brique	U ₃ O ₈
U(C ₂ O ₄) ₂ , 6 H ₂ O	Vide dynamique 10 ⁻⁴ mm Hg t° = 450°C	$\frac{O}{U} = 2,00_7$ carbone : 0,5 %	marron clair	UO ₂
	Après remise à l'air à température ambiante	O/U↑ (oxyde pyrophorique)	noir	UO ₂ + U ₃ O ₈
	Sous air t° = 450°C	$\frac{O}{U} = 2,80$	rouge brique	U ₃ O ₈

II - Mesures des surfaces spécifiques

Le sel initial est placé dans l'ampoule de mesure de surface. Sa décomposition a donc lieu "in situ" dans les conditions suivantes :

- durée : 24 heures (48 heures à 300°C),
- pression : 10^{-4} mm de mercure,
- température : variable d'un essai à l'autre.

La surface spécifique de l'oxyde ainsi obtenu a été déterminée par la méthode B.E.T. Voici les résultats obtenus exprimés en m^2/g (précision : 5 %).

TABLEAU XIX

Sel initial \ T(°C)	300	350	400	450	500
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	34	30	25	18	14
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	60	56	28	19	15

La surface spécifique diminue donc rapidement quand la température s'élève.

III - Etude particulière des oxydes obtenus par décomposition sous vide

Le tableau XVIII a montré que la composition de ces oxydes est la plus proche d' UO_2 .

a) Oxyde de l'oxalate d'uranyle

Cet oxyde est un mélange de dioxyde d'uranium et d'une (ou plusieurs) phases φ que nous n'avons pas réussi à identifier, en raison du petit nombre des raies de diffraction X, mais qui est probablement un mélange des différentes variétés d' UO_3 [39] : la spectrométrie infrarouge révèle en effet deux bandes d'absorption dues à l'ion UO_2^{++} .

Un calcul thermodynamique très simple indique que la réduction d' UO_3 par CO est possible dans les conditions où nous opérons. En effet, les données thermiques de chaque constituant [40] de la réaction :



nous permettent de calculer, en tenant compte des capacités calorifiques molaires :

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ + RT \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

avec :

$$\Delta G_T^\circ = - 36150 + 8,74 T - 2,00 T \log T - 0,13 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,46 \cdot 10^5 / T \text{ cal/mole.}$$

Le tableau suivant montre que ΔG_T° est toujours négatif dans le domaine de température où nous opérons.

T(°K)	298	500	700	1000
ΔG_T° calories	- 34500	- 34220	- 33870	- 33400

ΔG est donc négatif lorsque p_{CO_2} et p_{CO} sont du même ordre de grandeur, ce qui est le cas lors de la décomposition de l'oxalate, et a fortiori lorsqu'on élimine CO_2 par condensation.

Nous avons recueilli à l'aide d'une trompe à chute [8] les gaz dégagés durant le chauffage de l'oxalate d'uranyle sous vide à 450°C pendant six heures et constaté par analyse chromatographique

la présence de CO_2 et d'un peu de CO (quelques pour cent en volume par rapport à CO_2). De plus, la quantité d'oxyde de carbone recueilli au cours de la décomposition de l'oxalate d'uranyle est d'autant plus importante que la vitesse de chauffe est plus grande, c'est-à-dire que le temps de contact entre le solide et l'oxyde de carbone est plus faible. En maintenant l'oxyde d'uranium au contact du CO issu de la décomposition (le CO_2 étant éliminé par un piège à azote liquide), on obtient un oxyde pyrophorique où la diffraction X n'identifie que la phase UO_2 et auquel l'analyse attribue la formule $\text{UO}_{2,04}$. C'est ce qui explique le résultat paradoxal du tableau XVIII, selon lequel le rapport O/U obtenu sous vide dynamique est inférieur à celui qui est obtenu sous vide statique. Dans le premier cas en effet, le temps de contact entre CO et l'oxyde est beaucoup plus faible que dans le second, et par conséquent, la réduction de l'oxyde supérieur moins poussée.

Nous confirmons donc le mécanisme proposé antérieurement [25] [26] : cf. supra.

En définitive, il ne semble guère possible d'utiliser un tel oxyde pour un test catalytique d'oxydation de CO , puisqu'il s'oxyde en présence d'air.

b) Oxyde de l'oxalate d'uranium IV

Il est pyrophorique et son oxydation provoque la transformation d'une partie du UO_2 cubique en U_3O_8 orthorhombique. D'autre part, il est souillé de carbone (0,5 %) que l'on ne peut éliminer que par chauffage à l'air. Nous n'avons pas réussi à en supprimer la pyrophoricité en lui faisant adsorber CO ou CO_2 , bien que ce traitement soit préconisé par CARTERET et coll. [41]. Cet échec est sans doute dû à l'état de division de notre oxyde.

D - CONCLUSION DE L'ETUDE

La décomposition de l'oxalate d'uranyle présente des caractères distincts de celle de l'oxalate d'uranium IV.

Cette dernière peut être comparée comme il est normal, a priori, à celle de l'oxalate de thorium. Elle permet d'isoler les mêmes hydrates [37] et donne lieu également à une décarbonation endothermique en l'absence d'oxygène [7].

Dans les deux cas le produit final de la décomposition sous vide est pyrophorique et ne peut être utilisé tel quel comme catalyseur d'oxydation.

Les essais de stabilisation d' UO_2 par CO et CO_2 ayant échoué, il nous a semblé souhaitable de la tenter par une autre voie.

C'est pourquoi nous avons cherché à incorporer U (IV) à un composé qui reste stable dans les conditions d'emploi en catalyse d'oxydation. Pour ce faire, les solutions solides $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ nous ont paru tout indiquées [4] [5] [6]. C'est à cette fin que nous avons étudié la préparation et la décomposition des oxalates mixtes uranium-thorium.

CHAPITRE III

LES OXALATES MIXTES URANIUM-THORIUM ET LES OXYDES MIXTES ISSUS DE LE UR DÉCOMPOSITION

On prépare généralement les solutions solides d'oxydes d'uranium et de thorium $U_xTh_{1-x}O_{2+y}$ par traitement thermique à haute température d'un mélange intime d'oxydes [4] [42] [43] [44] ou de sels simples [45] d'uranium et de thorium. Une telle méthode conduit à un oxyde mixte de faible surface spécifique. ROBIN [46] a montré l'intérêt de les obtenir par décomposition de sels mixtes et en particulier d'oxalates, pour aboutir à des solides de surface spécifique élevée.

A - LES OXALATES MIXTES URANIUM-THORIUM

I - Rappel des travaux antérieurs

Les travaux sur les oxalates mixtes d'uranium et de thorium sont relativement récents. En 1962, CACCIARI et coll. [47] décrivent la préparation d'oxalates mixtes par coprécipitation oxalique de Th (IV) et U (IV) à partir d'une solution des nitrates ainsi que l'obtention des oxydes mixtes correspondants. Par la suite, (1963), BADARD et J. PARIS [48] voient dans leurs analyses radiocristallographique et thermogravimétrique une preuve de l'existence de solution solide entre les deux oxalates.

L'étude des oxalates d'uranium IV qui vient d'être exposée, nous a permis de prouver l'isomorphisme de ces oxalates et de ceux du thorium au même degré d'hydratation [37]. Ce fait est évidemment dû à l'analogie de la formule chimique et aux valeurs très proches des rayons ioniques de Th (IV) (0,99 Å) et de U (IV) (0,93 Å) [49]. Il laisse prévoir la possibilité de préparer des solutions solides $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ par coprécipitation.

II - Etude des oxalates mixtes $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ obtenus par addition d'acide oxalique à une solution des nitrates de thorium et d'uranium IV

1/ Préparation

Deux solutions nitriques N de nitrate de thorium et d'uranium IV de même concentration (0,1 M) en nitrate sont mélangées en proportions correspondant au mixte désiré. On ajoute l'acide oxalique à la vitesse constante de 3 cm³/mn en agitant vigoureusement la solution. Après un repos de quelques heures, le précipité est lavé à l'eau par décantation, filtré et lavé sur le filtre par de l'alcool éthylique. Toutes ces opérations ont lieu à froid. Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 70°C pendant deux jours. On obtient alors le sel dihydraté plus stable que l'hexahydrate dans les conditions usuelles du laboratoire. Nous appellerons A les oxalates de cette série.

2/ Relations entre les compositions des phases liquide et solide

La concentration atomique de l'uranium x est définie par le rapport :

$$x = \frac{\text{nombre d'atomes U}}{\text{nombre d'atomes U} + \text{Th}}$$

L'analyse chimique de l'uranium et du thorium nous a permis de vérifier, à la précision de nos expériences (1 % sur x) que, dans le solide, x est le même que dans la solution mère avant précipitation oxalique (Tableau XX).

TABLEAU XX

Série d'essais I	x en solution	x solide	Série d'essais II	x en solution	x solide	Série d'essais III	x en solution	x solide
			1	0,016	0,01	1	0,01	0,01
2	0,20	0,19	2	0,04	0,05	2	0,02	0,018
3	0,30	0,29	3	0,08	0,09	3	0,03	0,03
4	0,40	0,39	4	0,15	0,15	4	0,04	0,05
5	0,50	0,49	5	0,20	0,21	5	0,10	0,11
6	0,60	0,59	6	0,50	0,51	6	0,30	0,31
7	0,70	0,69	7	0,80	0,80	7	0,50	0,50
8	0,80	0,79	8	0,95	0,95	8	0,70	0,70
9	0,90	0,90	9	0,98	0,98	9	0,90	0,90

Mais cette analyse chimique ne donne qu'un résultat global, et ne préjuge en rien de l'homogénéité structurale ou même de composition des grains de l'oxalate préparé. Aussi avons nous étudié la miscibilité des deux oxalates à l'état solide par radiocristallographie et suivi la composition du précipité au cours de sa formation.

3/ Miscibilité des oxalates d'uranium et de thorium

Nous avons effectué cette étude sur un oxalate A préparé comme indiqué au paragraphe I et de composition globale $x = 0,50$. Un examen préliminaire au microscope optique ($G = 675$) ne nous a montré aucune différence d'aspect entre A et un mélange C effectué mécaniquement et à proportions égales des deux oxalates simples. Les granules de A, de couleur vert clair, sont en général sphériques et de moins d'un μ de diamètre.

L'existence d'une solution solide continue dans tout le domaine de concentration impliquerait la vérification de la loi de Vegard qui peut s'énoncer ainsi dans ce cas particulier : l'un quelconque des paramètres de la maille orthorhombique (b, par exemple) de l'oxalate mixte $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ varie linéairement en fonction de x.

La figure 16 montre que pour $x < 0,70$, on a un écart systématique par rapport à la loi de Vegard. Les points expérimentaux sont en-dessous de la droite théorique, ce qui voudrait dire que le précipité est plus riche en uranium que ne l'indique l'analyse chimique globale.

D'autre part, les diagrammes de diffraction X présentent des raies larges et floues contrairement à ceux des oxalates simples, ce qui peut s'interpréter par l'existence d'un gradient de concentration entraînant une variation continue des dimensions de la maille dans le grain d'oxalate mixte. Il convient à cet égard de remarquer que la diffraction des rayons X concerne les couches profondes du grain ; l'écart systématique par rapport à la loi de Vegard permet de supposer que ces couches profondes des grains sont plus riches en uranium que les couches superficielles.

Nous pouvons donc présumer que l'oxalate mixte A n'est pas homogène. Ces présomptions ont été confirmées par l'analyse de l'oxalate à différents moments de la précipitation.

4/ Analyse de l'oxalate mixte A en cours de précipitation

Pour nous rendre compte si, lors de la précipitation de l'oxalate, x reste constant, nous avons réalisé les expériences suivantes : à dix solutions identiques de nitrate de thorium et d'uranium IV de composition $x = 0,50$ (pH = 0, concentration totale en nitrates 0,1 M), nous ajoutons les quantités d'acide oxalique indiquées par le tableau XXI, qui sont des fractions croissantes de la quantité théorique d'acide nécessaire à la précipitation totale. Les analyses IV et V sont réalisées en marquant les solutions au $RdTh$, de sorte que l'on peut doser le thorium par comptage de

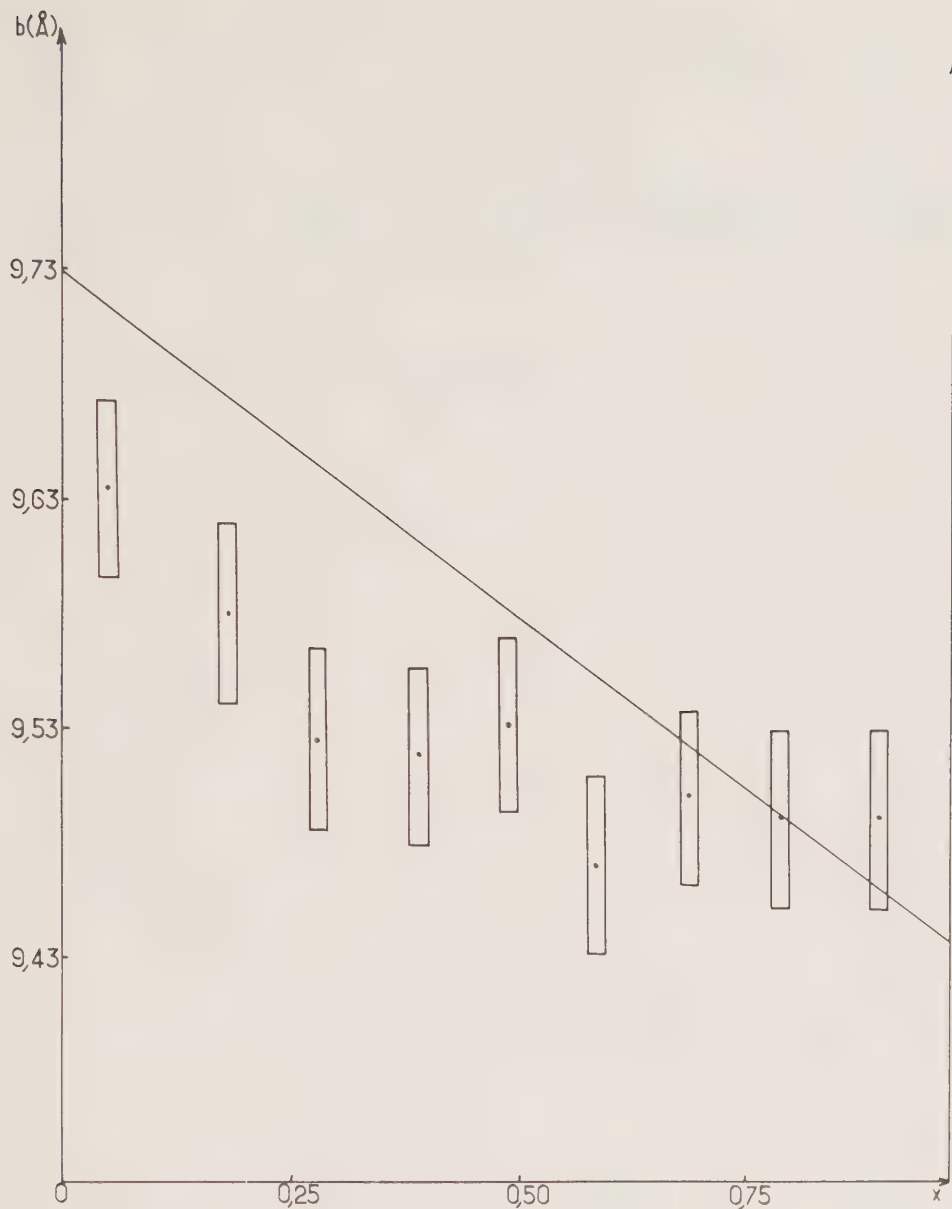


Figure 16 - Variation de $b(\text{\AA})$ pour les oxalates mixtes A.

la radioactivité en utilisant de très faibles quantités de produit (5 à 10 mg par échantillon). L'analyse IV est effectuée à partir de solutions non marquées par analyse chimique classique de l'uranium et du thorium. Dans l'étude IV, l'oxalate est filtré et lavé quelques heures après précipitation, dans les études V et VI, on filtre immédiatement. x est déterminé à 0,01 près.

De l'examen du tableau XXI nous pouvons conclure :

- que la composition du solide n'est pas constante au cours de la précipitation,
- que la concentration en uranium décroît du coeur à la périphérie du grain,
- que la composition du précipité n'est pas la même selon qu'on le sépare immédiatement de la solution mère ou qu'on l'y laisse séjourner.

L'explication de ces résultats peut être cherchée dans la différence des solubilités des oxa-

lates de thorium et d'uranium IV et dans la différence des vitesses de précipitation de l'uranium et du thorium de sorte que la distribution des ions entre la phase liquide et la phase solide qui se sépare, ne correspond pas à l'équilibre.

TABLEAU XXI

Echantillon	Fraction précipitée	x Analyse IV	x Analyse V	x Analyse VI
1	1/10	0,70		
2	2/10	0,69		
3	3/10	0,64	0,68	0,65
4	4/10	0,61	0,69	0,65
5	5/10	0,60	0,68	0,65
6	6/10	0,55	0,63	0,64
7	7/10	0,56	0,63	0,64
8	8/10	0,52	0,62	0,61
9	9/10	0,52	0,62	0,61
10	10/10	0,49	0,55	0,56

Plusieurs facteurs (vitesse d'addition des réactifs, température, ordre d'addition des réactifs, etc...) influencent la cinétique de précipitation des ions U (IV) et Th (IV) en oxalates mixtes. Nous avons alors étudié la précipitation en faisant varier successivement chacun de ces trois paramètres, afin de rendre égales ou constantes les vitesses de précipitation de l'uranium et du thorium.

III - Etude des conditions d'obtention d'oxalates mixtes homogènes [50]

Partant d'une solution de nitrate de thorium et d'uranium de composition $x = 0,50$, nous avons fait varier successivement par rapport aux conditions du paragraphe 2 :

- la vitesse d'addition des réactifs (analyse VII) : 1 cm³ en trois minutes au lieu de 3 cm³ par minute,

- la température de précipitation (analyse VIII) : la solution de nitrates à laquelle on ajoute la solution oxalique, est maintenue à 70°C sous courant d'azote ; on filtre immédiatement après la précipitation,

- l'ordre d'addition des réactifs (analyse IX) : on ajoute les nitrates à l'acide oxalique au débit de 3 cm³/minute à température ambiante.

Les valeurs de x correspondant à une fraction déterminée de la précipitation mesurées par analyse chimique sont données dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII

Fraction précipitée	x		
	Analyse VII	Analyse VIII	Analyse IX
1/4	0,72	0,71	0,50
1/2	0,68	0,68	0,50
3/4	0,59	0,64	0,50
1	0,51	0,56	0,50

Nous constatons que seule l'inversion des réactifs (analyse IX) permet d'obtenir un précipité de composition constante correspondant à la composition de la solution.

La cinétique de précipitation est fonction des concentrations respectives en U^{4+} , Th^{4+} et $C_2O_4^{--}$. Si en particulier, cette dernière concentration varie très peu ou est maintenue constante, le rapport U^{4+}/Th^{4+} sera le même pour la solution et pour le précipité.

Lorsqu'on opère en présence d'acide oxalique solide (sous forme de pastilles par exemple) la concentration en ion oxalate est maintenue constante d'un bout à l'autre de la précipitation (si on ne tient pas compte des protons en provenance de la solution des nitrates). L'expérience a permis de vérifier que dans ces conditions, x reste bien constant.

Nous appellerons B les oxalates mixtes ainsi préparés.

IV - Propriétés des oxalates d'uranium-thorium homogènes

Les oxalates d'uranium-thorium ainsi préparés ont été étudié :

- par analyse radiocristallographique,
- par analyse thermique différentielle,
- par analyse thermogravimétrique.

1/ Analyse radiocristallographique

Le diagramme de diffraction est formé de raies fines et nettes et il permet de bien distinguer un oxalate mixte B d'un mélange C de même composition $x = 0,50$ (fig. 17).

La loi de Vegard est vérifiée dans tout le domaine de concentration ce qui prouve l'existence d'une solution solide continue (fig. 18).

2/ Analyse thermogravimétrique

Nous avons effectué dans des conditions aussi identiques que possible une thermogravimétrie sous vide sur l'oxalate mixte B et sur le mélange C de même composition ($x = 0,50$). La figure 19 montre que l'on ne peut en tirer une preuve certaine de l'existence d'une individualité chimique $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2, 2 H_2O$.

3/ Analyse thermique différentielle

Par contre, l'enregistrement des courbes d'A.T.D. (fig. 20) de B, C et des oxalates simples de thorium et d'uranium met bien en évidence la différence entre le sel obtenu par coprécipitation et le mélange de même composition globale.

V - Conclusion

L'oxalate mixte B est de composition homogène. C'est évidemment une condition nécessaire pour que l'oxyde auquel il donne naissance à température modérée le soit aussi.

B - LES OXYDES MIXTES URANIUM-THORIUM

I - Rappel des travaux antérieurs

La question des oxydes mixtes uranium-thorium a fait l'objet d'études récentes en raison d'une part de la stabilisation de la structure cristalline d' UO_2 , en particulier dans les réacteurs nucléaires, d'autre part de la solution élégante qu'elle offre dans les piles surgénératrices (breeders) pour alier l'élément fissile (U) à l'élément fertile (Th) [51].

1/ Etude de la démixtion

On prépare la solution solide $UO_2 - ThO_2$ sous vide ou en milieu réducteur (fig. 21, droite a) [4] [42] [43] [52].

A l'air, en effet, il y a démixtion à partir d'une certaine concentration en uranium (fig. 21, courbe b) : apparition d'une phase oxyde d'uranium à côté d'une phase oxyde mixte excédentaire en oxygène.

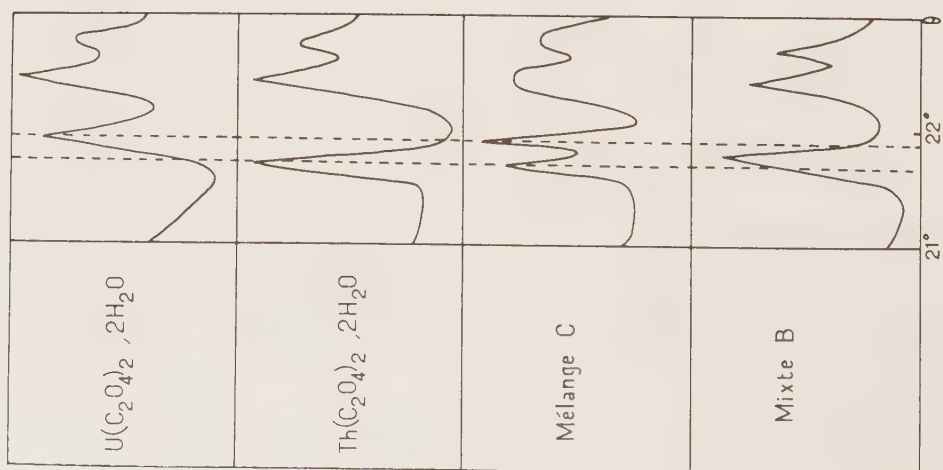


Figure 17 - Identification de l'oxalate mixte B. Anticathode Cu.

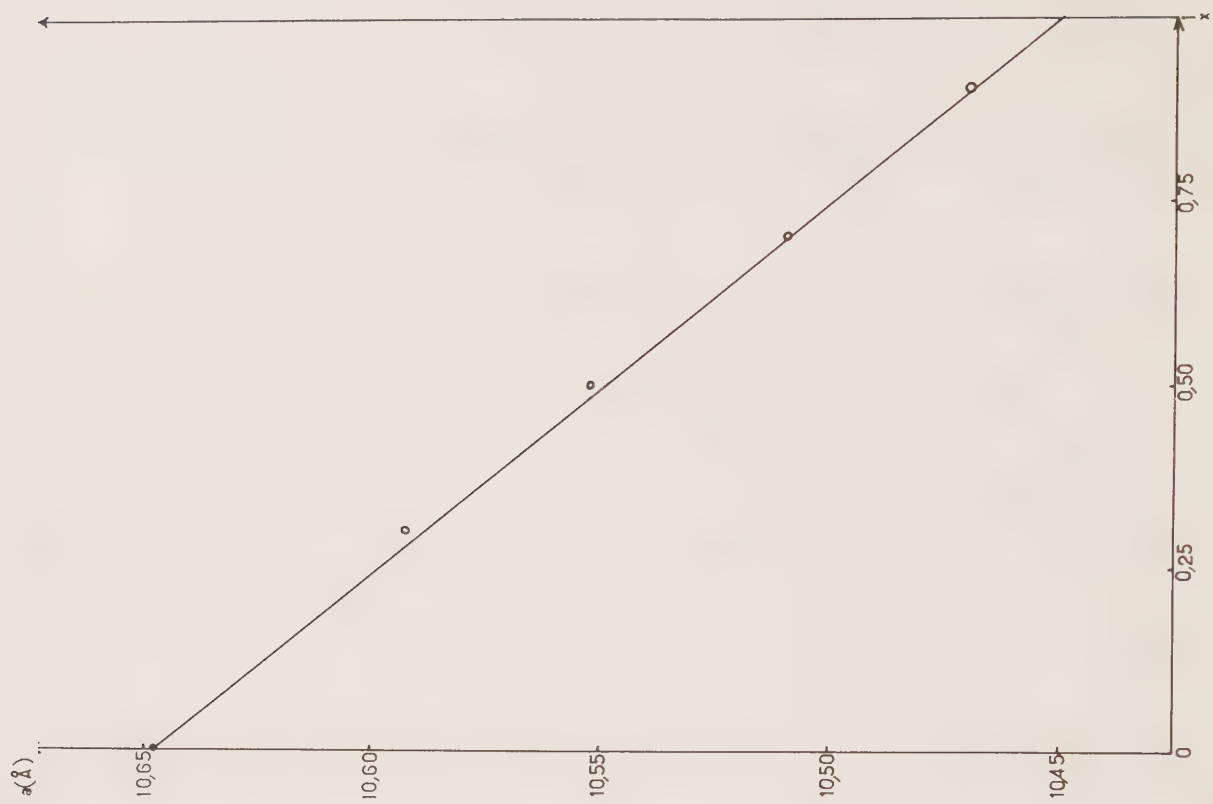


Figure 18 - Vérification de la loi de Vegard sur les oxalates mixtes homogènes B.

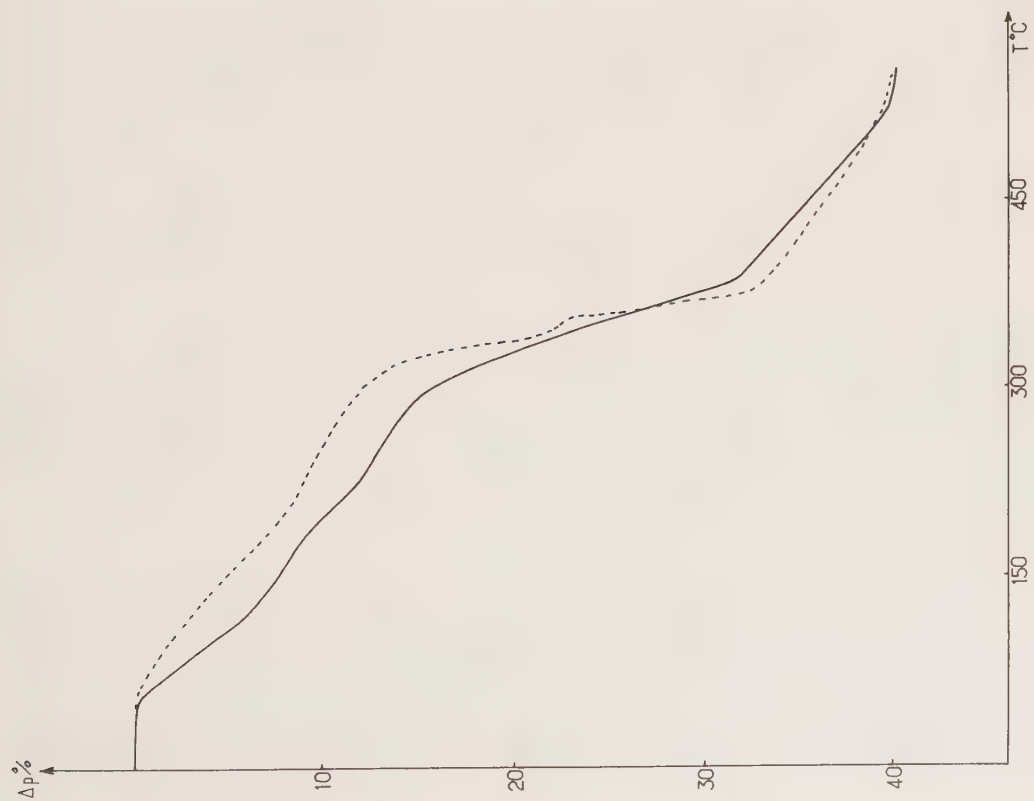


Figure 19 - Thermogravimétrie sous vide. Vitesse de chauffe $4^\circ/\text{mn}$
 Oxalate mixte B —
 Mélange C - - - -

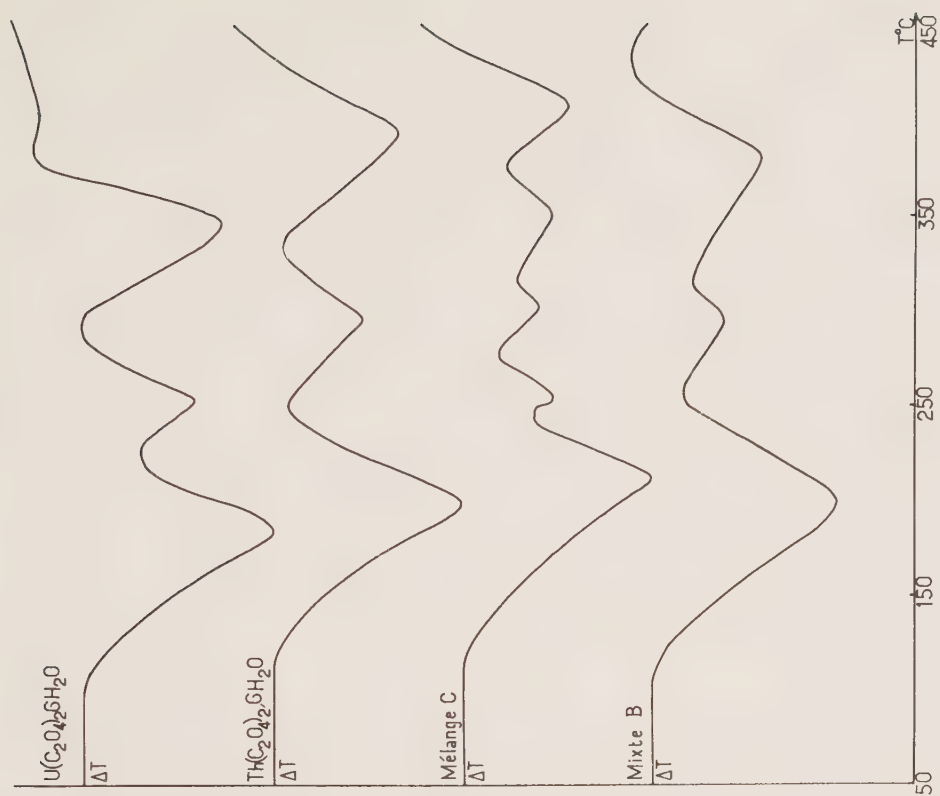


Figure 20 - Analyse thermique différentielle de B, C et des oxalates simples de thorium et d'uranium. Vitesse de chauffe $10^\circ/\text{mn}$.

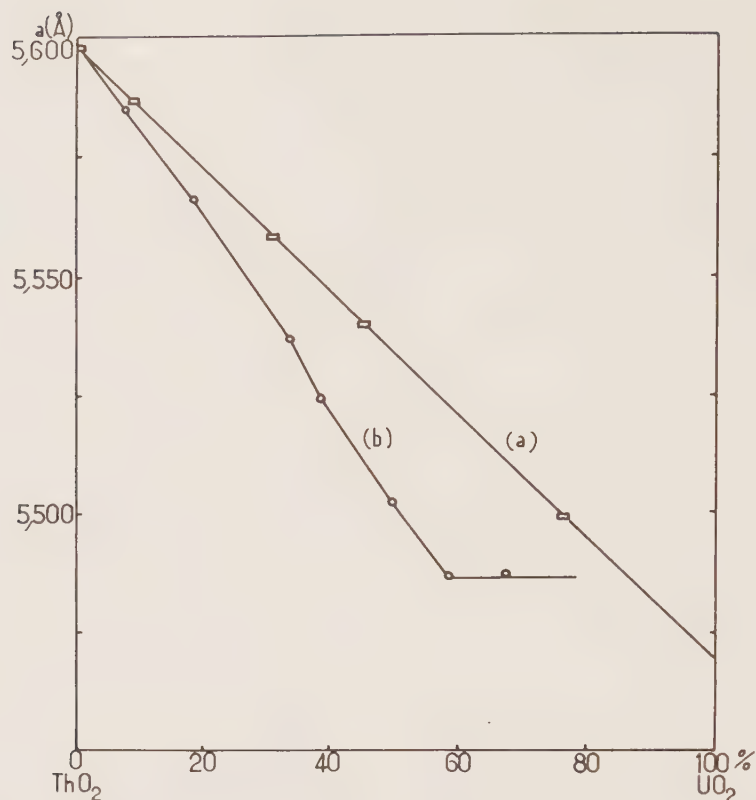


Figure 21 - Variation de $a(\text{\AA})$ de la maille cubique de la solution solide $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ (52) préparée à 1200°C :
 (a) sous vide ;
 (b) sous air.

Le pourcentage d' UO_2 pour lequel apparaît la démixtion sous $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$ a été étudié par différents auteurs, surtout à haute température (Tableau XXIII).

TABLEAU XXIII

Température en $^\circ\text{C}$	% UO_2 à la démixtion	Références
1200	56	[4]
1400	78	[5]
1400 ($P_{\text{O}_2} = 120 \text{ atm.}$)	50	[5]
1350 et 1650	75	[6]
1350	entre 60 et 70	[43]
290	60	[43]

L'oxyde qui se sépare a la structure orthorhombique d' U_3O_8 dans le domaine de température $600-1400^\circ$.

FRIEDMAN et THOMA [53] ont donné récemment un diagramme schématique et partiel pour le système $\text{UO}_2 - \text{UO}_3 - \text{ThO}_2$ correspondant à $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$ (fig. 22). Ils considèrent ce diagramme comme correct, au moins dans ses traits essentiels, entre 600 et 1400°C . En-dessous de 600°C , la démixtion apparaît pour 60 % d' UO_2 , et les auteurs pensent que les phases qui se séparent sont constituées uniquement d' UO_3 jusqu'à 425°C et d'un mélange $\text{UO}_3 - \text{U}_3\text{O}_8$ de 425 à 600°C .

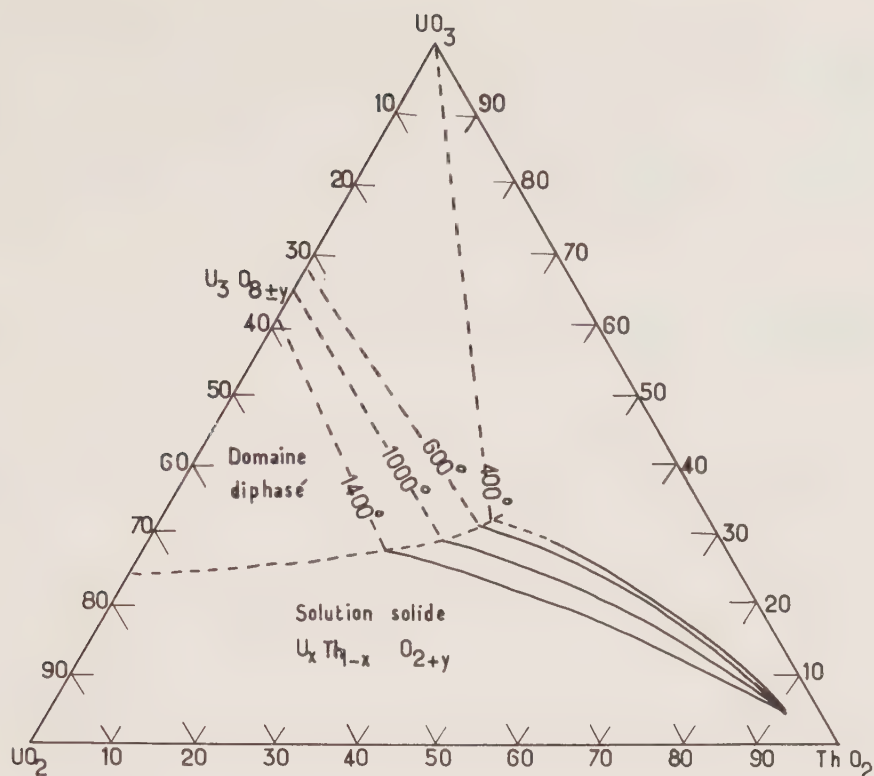


Figure 22 - Diagramme schématique pour le système $\text{UO}_2 - \text{UO}_3 - \text{ThO}_2$ (53).

2/ Ecart à la stoechiométrie de la phase oxyde mixte

PERIO [54] a montré que l'augmentation de la teneur en oxygène dans un oxyde UO_{2+n} de structure cubique à face centrée, s'accompagne d'une contraction de la maille :

$$a_n = 5,458 - 0,12 n \quad (1)$$

ANDERSON et al. [5] ont généralisé cette observation aux oxydes $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_{2+y}$ en mesurant les variations, en fonction de y du paramètre $a_{x,y}$, pour différentes valeurs de x . Pour un degré moyen d'oxydation de l'uranium (D.M.O. = $4 + 2y/x$) inférieur ou égal à + 5, ils donnent :

$$a_{x,y} = a_{x,0} - 0,09 y \quad 0 < y < 0,5 x \quad (2)$$

le coefficient y dans cette relation étant pratiquement indépendant de x . Pour un D.M.O. de l'uranium supérieur à + 5 il y a expansion de la maille.

La non-stoechiométrie du mixte s'accompagne d'un changement de couleur. Pour un oxyde mixte de composition $x = 0,25$, on observe [5] (Tableau XXIV) :

TABLEAU XXIV

y	D.M.O. de l'uranium	Couleur
0	4	vert
0,125	5	gris sombre
0,150	5,2	brun sombre
0,175	5,4	brun

II - Préparation d'oxydes mixtes uranium-thorium bien définis et doués de propriétés catalytiques

En raison de l'intérêt, déjà signalé, de la thermolyse des oxalates pour la préparation d'oxydes de grande surface spécifique, nous avons étudié les conditions de préparation, à partir d'oxalates mixtes $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, des oxydes mixtes $U_xTh_{1-x}O_{2+y}$, remplissant les conditions suivantes :

- 1/ n'être constitués que d'une seule phase de composition homogène,
- 2/ être aussi exempts d'impuretés que possible,
- 3/ posséder une grande surface spécifique.

1/ Décomposition des oxalates mixtes à 380°C pendant 24 heures

Nous avons effectué la thermolyse sous vide (T.V.) et sous air (T.A.).

a) Observations et analyses chimiques

Elles sont résumées dans le tableau XXV. Les carbonates sont dosés à l'aide de l'alcalimètre de SCHRÖDTER [55] fondé sur le déplacement de l'anhydride carbonique par l'acide phosphorique concentré et absorption par la potasse. Le carbone est séparé des solutions d'oxydes mixtes dans l'acide phosphorique par filtration sur papier "CHARDIN" et déterminé par simple pesée. L'examen du tableau XXV permet de faire les remarques suivantes :

- La décomposition sous vide produit du carbone comme dans le cas de l'oxalate d'uranium IV (Cf. Chap. II).
- A 380°C, l'oxalate mixte n'est pas entièrement décomposé en 24 heures.
- Par décomposition dans l'air, l'uranium IV est fortement oxydé (D.M.O. > 5).
- Pour les oxydes 7, 8 et 9 ($x \geq 0,50$) obtenus par T.V., on constate un échauffement lors de la remise à l'air. Pour les mêmes oxydes obtenus par T.A., on observe l'apparition d'une phase noire, l'élévation de température et la proportion de phase noire croissant avec la concentration en uranium. On peut penser que ces phénomènes qui apparaissent pour $x \geq 0,50$, correspondent à la démixtion des oxydes ; la radiocristallographie devrait nous permettre de préciser ce point.

TABLEAU XXV

(Etude à 380°C)

	T. V.								
Numéro de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x dans $U_xTh_{1-x}O_{2+y}$	0,01	0,02	0,03	0,05	0,11	0,31	0,50	0,70	0,90
Couleur de l'oxyde sous vide	marron clair								
Observations à la remise à l'air	marron clair aucune élévation de température						de marron sombre à noir ; t° jusqu'à 90°C		
y après remise à l'air	0,002	0,001	0,0	0,0	0,015	0,018	0,045	0,151	0,142
D.M.O.	4,04	4,01	4,0	4,0	4,27	4,12	4,18	4,43	4,32
Impuretés	0,5 % de carbone en poids carbonates (3 % de CO ₂ en poids dans l'échantillon n° 8)								
	T. A.								
Observations	jaune brun à jaune orangé						1 phase rouge orangé 1 phase noire		
y	0,005	0,015	0,026	0,042	0,092	0,294	0,455	0,665	0,864
D.M.O.	5,02	5,46	5,70	5,68	5,68	5,90	5,82	5,90	5,92
Impuretés	Carbonates								

b) Analyses radiocristallographique et infrarouge

Les oxydes obtenus sont mal cristallisés, particulièrement dans les expériences de T.A.

Thermolyse sous vide (T.V.)

Après remise à l'air, on ne détecte, même dans les oxydes qui ont subi un échauffement notable, que la phase cubique. La variation du paramètre a , dans la solution stoechiométrique $U_xTh_{1-x}O_2$, est linéaire et donnée par la relation déduite de la loi de VEGARD :

$$a_{x,0}(\text{\AA}) = 5,589 - 0,12 x \quad (3)$$

En la combinant à la relation (1), on obtient la valeur théorique de $a_{x,y}$ pour un oxyde mixte non-stoechiométrique $U_xTh_{1-x}O_{2+y}$:

$$a_{x,y} = 5,589 - 0,12 x - 0,09 y \quad (4)$$

Connaissant x et y fournis par l'analyse chimique (Tableau XXV) nous pouvons donc calculer $a_{x,y}$ par la relation (4) et comparer avec les valeurs expérimentales (Tableau XXVI).

TABLEAU XXVI

x	$a_{x,y}(\text{\AA})$ théorique	$a_{x,y}(\text{\AA})$ expérimental	$\frac{\Delta a}{a}(\text{\AA})$
0,11	5,58 ₂	5,59 ₂	1,5/100
0,31	5,55 ₇	5,55 ₂	1/100
0,50	5,53 ₀	5,52 ₆	1/100
0,70	5,49 ₅	5,51 ₄	1/100
0,90	5,47 ₁	5,48 ₁	1/100

L'écart observé se justifie largement par les incertitudes des analyses chimique et radiocristallographique (mauvaise cristallinité des oxydes).

La diffraction X ne permet donc pas de détecter, pour les oxydes T.V., de phase autre que la phase mixte. Nous pensons que cela est dû aux limitations propres à cette technique qui ne décèle ni les phases amorphes, ni les phases cristallisées dont la teneur est inférieure à quelques pour cent en poids. En effet, l'analyse par spectrométrie infrarouge de l'échantillon n° 9 donne les bandes d'absorption 820 et 910 cm^{-1} , caractéristiques d' UO_3 amorphe d'après HOEKSTRA et coll. [26].

- Thermolyse sous air (T.A.)

La remarque que nous venons de faire s'applique encore mieux à ce cas : les oxydes sont très mal cristallisés et on ne détecte aux rayons X que la phase cubique, même dans les oxydes que l'observation visuelle montre diphasés. Le paramètre a de la phase cubique varie en fonction de la concentration atomique x en uranium comme l'indique la figure 23. On remarque que les points expérimentaux se trouvent au-dessus de la droite de Vegard pour la solution solide stoechiométrique. Ce résultat confirme l'observation d'ANDERSON selon laquelle un D.M.O. de l'uranium supérieur à 5 (Cf. Tableau XXV) correspond à une expansion de la maille [5].

La phase qui apparaît pour $x > 0,50$ est sans doute UO_3 puisqu'il lui correspond des pics d'absorption I.R. à 750 et 900 cm^{-1} [39] (totalement absents pour l'oxyde n° 1).

2/ Décomposition des oxalates mixtes à 500°C pendant 24 heures en courant d'oxygène

Dans ces conditions qui éliminent vraisemblablement tout le carbone élémentaire, l'analyse infrarouge ne détecte plus que des traces de carbonate. On ne constate aucun pic d'absorption infrarouge correspondant à l'ion UO_2^{2+} pour des échantillons de concentration x égale à 0,09 et 0,28.

Nous avons cherché à partir de quelle concentration en uranium on décèle par diffraction X une phase autre que la phase cubique de l'oxyde mixte.

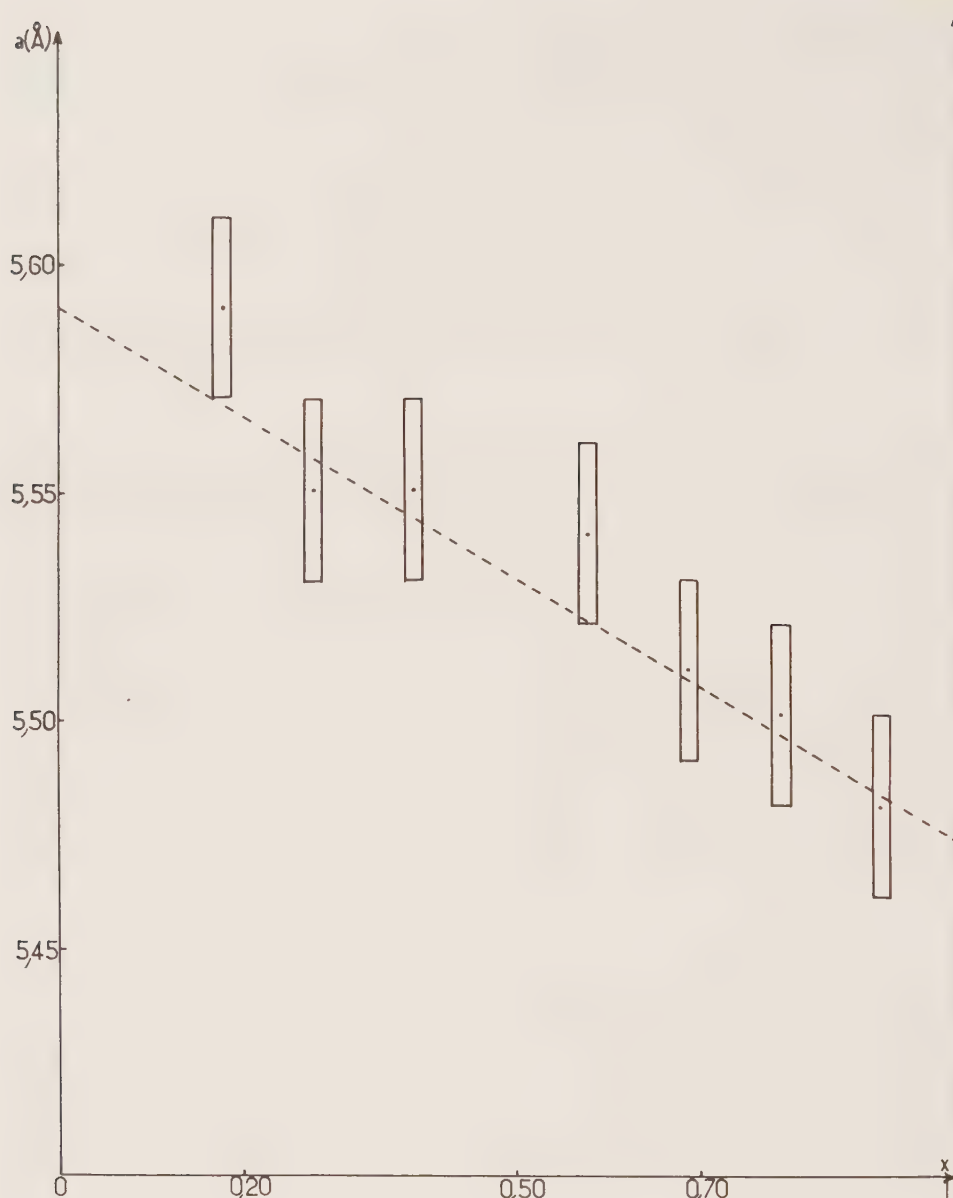


Figure 23 - Variation de $a(\text{\AA})$ en fonction de x pour les oxydes TA.

A cette fin, nous avons mélangé aussi intimement que possible des échantillons d'oxyde mixte monphasé et d' U_3O_8 . L'analyse radiocristallographique a permis de détecter U_3O_8 dans le mélange pour une teneur en poids de 0,5 %.

Avec les oxydes issus de la décomposition des oxalates, les raies d' U_3O_8 sont indécélables pour $x = 0,35$, et ne le deviennent que pour $x = 0,40$.

Nous admettons donc une limite de miscibilité comprise entre $x = 0,40$ et $x = 0,35$.

En conclusion, pour préparer des oxydes mixtes monphasés, il conviendra de conduire la décomposition thermique sous courant d'oxygène à 500°C pendant 24 heures, uniquement d'oxalates de concentration en uranium $x \leq 0,35$.

3/ Etude physicochimique de quelques oxydes mixtes $U_xTh_{1-x}O_{2+y}$

Nous avons effectué cette étude sur trois oxydes obtenus selon le mode de préparation indiqué ci-dessus :

Echantillon 1 : $U_{0,009}Th_{0,991}O_{2,006}$

Echantillon 2 : $U_{0,091}Th_{0,909}O_{2,071}$

Echantillon 3 : $U_{0,277}Th_{0,723}O_{2,206}$

a) *Variation du degré moyen d'oxydation (D.M.O.)*

Par traitement sous vide de 10^{-4} mm de mercure pendant 24 heures à $310^\circ C$, le D.M.O. diminue comme l'indique le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII

Echantillon	D.M.O. initial	D.M.O. après traitement sous vide
1	5,41	5,02
2	5,59	5,42
3	5,49	5,42

Simultanément la coloration des échantillons vire du brun sombre au brun clair.

b) *Mesure des surfaces spécifiques*

Pour les échantillons 1, 2 et 3 ayant subi le traitement indiqué en a) on constate que la surface spécifique décroît lorsque la quantité d'uranium dans l'oxyde mixte croît :

Echantillon 1 : $25 \text{ m}^2/\text{g}$

Echantillon 2 : $16 \text{ m}^2/\text{g}$

Echantillon 3 : $10 \text{ m}^2/\text{g}$

Il est probable que le temps et la température de désorption des échantillons avant la mesure de surface influencent le résultat de cette dernière.

c) *Analyses par diffraction X et électronique*

Les oxydes ont la structure cubique dont le paramètre, déterminé par diffraction X, est indiqué dans le tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

Echantillon	a initial (Å)	a après désorption (Å)
1	5,58 ₉	5,58 ₉
2	5,57 ₉	5,55 ₉
3	5,54 ₂	5,54 ₂

La diffraction des électrons permet d'étudier la structure superficielle de l'oxyde (profondeur atteinte 100 à 200 Å) ; la structure cubique est conservée en surface avec un paramètre $a (\text{Å}) = 5,51 \pm 0,06$ pour les échantillons 2 et 3.

III - Conclusion

La décomposition des oxalates mixtes à 500° pendant 24 heures sous courant d'oxygène conduit

à des oxydes qui répondent aux trois conditions que nous nous sommes initialement imposées, tout en ayant un D.M.O. variable en fonction de l'atmosphère ambiante. Ceci laisse donc bien augurer de leurs propriétés de catalyseurs d'oxydo-réduction.

Toutefois, pour des raisons qui tiennent à l'imprégnation des supports, il serait plus satisfaisant de déposer le sel initial par évaporation d'une solution plutôt que par précipitation oxalique. C'est pourquoi la dernière partie de notre travail sera consacrée à des essais de préparation de sels doubles solubles formés de thorium et d'uranium d'une part, d'ammonium de l'autre.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE PRÉPARATION DE



I - Rappel des travaux antérieurs

L'obtention d'oxydes mixtes à partir de sels complexes oxalato d'ammonium a été décrite par J. PARIS [56] qui ne précise cependant pas si la méthode s'applique à la préparation de $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_{2+y}$.

La solubilisation de l'oxalate de thorium et de l'oxalate d'uranium IV dans les solutions aqueuses d'oxalate d'ammonium est connue et a été utilisée pour séparer le thorium et l'uranium d'autres éléments - en particulier des lanthanides - [57] [58].

1/ Oxalate de thorium

D'après HAUSER et WIRTH [59], qui ont étudié la solubilité de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium, il existerait en solution des ions oxalato-thorium $\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{--}$ et $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{--}$. Leur domaine d'existence serait fonction de la concentration en oxalate d'ammonium. Les mêmes auteurs isolent à l'état solide $2 \text{ Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$ et donnent le domaine de stabilité des deux sels. BRAUNER [60] signale l'existence de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2 (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ sans donner un mode de préparation précis de ce sel.

2/ Oxalate d'uranium IV

Par des mesures de conductibilité électrique GRINBERG et al. [61] concluent à l'existence de l'ion $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$.

GOLOVNIA et BOLOTOVA [62] obtiennent les sels $2 \text{ U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 8 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$ sans préciser leur mode de préparation. Ces auteurs ont étudié la décomposition thermique à l'air de ces sels. Elle s'effectuerait en trois étapes successives :

- déshydratation aboutissant au sel anhydre,
- départ de l'oxalate d'ammonium,
- décomposition de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ restant pour aboutir à UO_3 .

Les résultats antérieurs sont donc peu nombreux et imprécis. En particulier, le domaine d'existence, le nombre et les formules des sels en présence sont mal définis. Il n'est pas certain qu'il faille considérer les sels doubles comme des sels complexes.

Nous nous sommes attachés à préparer le sel double "2,1,7." $2 \text{ Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ isolé par HAUSER et WIRTH, puis le sel dérivé du précédent par remplacement d'une certaine proportion de thorium par l'uranium.

II - Etablissement du diagramme ternaire $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$

Les données relatives aux solubilités des oxalates de thorium et d'ammonium dans l'eau [59] à 25°C complétées par nos résultats expérimentaux à la même température nous ont permis de tracer le diagramme ternaire du système $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ (fig. 24 et 25). Les unités sur les axes de coordonnées sont les pourcentages en poids par rapport à l'oxalate anhydre; le sel double $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$ est désigné par l'abréviation : sel double "1,1,3."

Les différents domaines ont la signification suivante :

- I Solution homogène
- II $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ et solution saturée

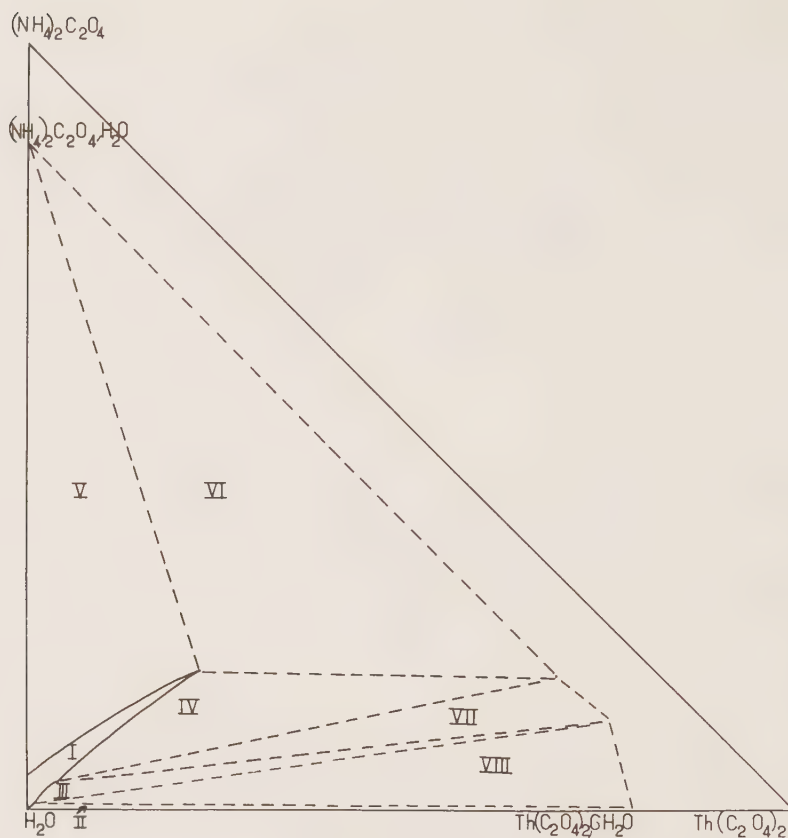


Figure 24 - Diagramme ternaire $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 / (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}$ à 25°C .

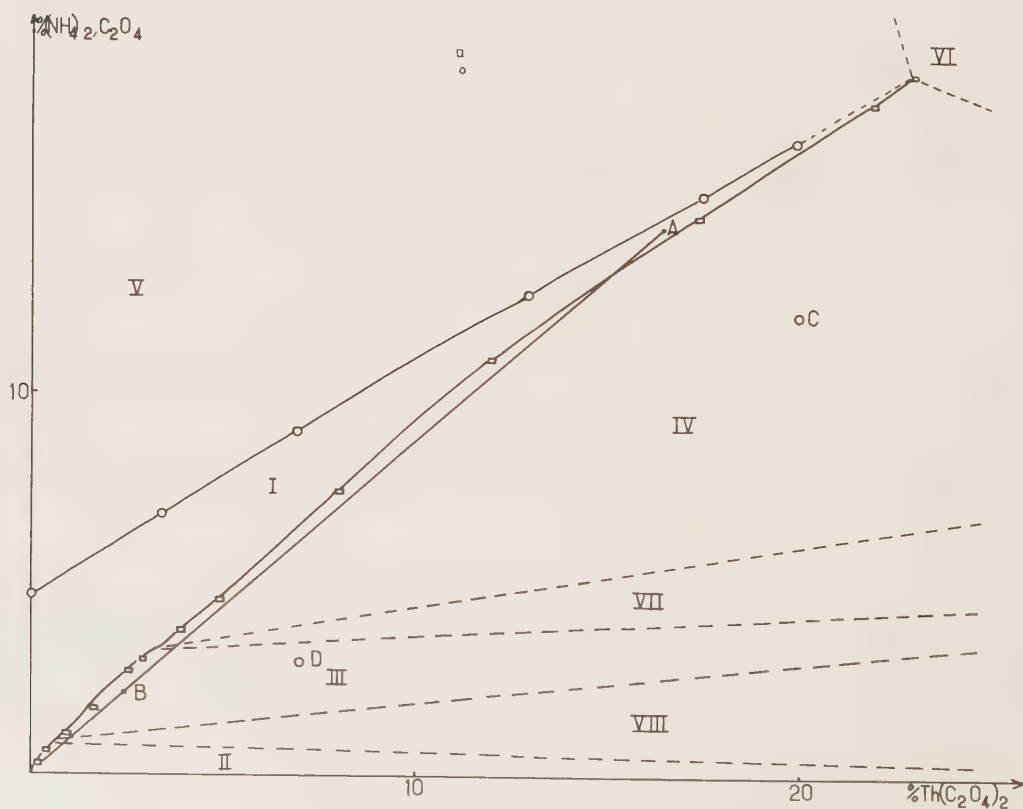


Figure 25 - Agrandissement de la figure 24
 □ d'après Hauser et Wirth
 ○ nos résultats.

- III Sel double "2,1,7." et solution saturée
- IV Sel double "1,1,3." et solution saturée
- V $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O et solution saturée
- VI Mélange du sel double "1,1,3." et de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O et solution saturée
- VII Mélange des sels doubles "1,1,3." et "2,1,7." et solution saturée
- VIII Mélange de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 6 H_2O et du sel double "2,1,7." et solution saturée.

III - Préparation de l'oxalate double "2,1,7."

Partant d'une solution dont la composition est indiquée par le point A (fig. 25), nous avons dilué jusqu'en B. Au bout de quelques jours nous constatons le dépôt d'un précipité blanc pâteux. L'examen au microscope optique montre qu'il s'agit de cristaux aciculaires de 50μ de long environ. L'analyse chimique a donné les résultats suivants qui correspondent bien à la formule $2 \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 7 H_2O .

TABLEAU XXIX

Ions ou mol. dosés	Th^{4+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	NH_4^+	H_2O
% expérimental	43,6	41,7	3,40	12,9
% calculé	43,6	41,3	3,38	11,8

L'écart sur le pourcentage en eau est dû à l'insolubilité de l'oxalate double dans le méthanol [7].

Le rendement en sel double par un tel mode de préparation est faible : le point B est proche de la courbe de solubilité et la règle des moments chimiques permet de calculer un rendement théorique d'environ 2 %.

IV - Etude physicochimique de l'oxalate double "2,1,7."

1/ Analyse radiocristallographique

Le tableau XXX résume les résultats de l'analyse radiocristallographique à partir desquels nous avons pu indexer les raies et trouver les paramètres d'un réseau orthorhombique.

TABLEAU XXX

$2 \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 7 H_2O - Radiation $\text{CuK}\alpha$

I	d(Å)	θ	$\sin^2 \theta$ exp.	$\sin^2 \theta$ calc.	h k l
TF	9,71	4°33	0,00629	0,00628	0 1 0
F	6,46	6°51	0,01423	0,01417	0 1 1
TF	5,60	7°54	0,01889	0,01902	1 1 1
m	4,86	9°07	0,02511	0,02512	0 2 0
F	4,24	10°28	0,03301	0,03301	0 2 1
m	3,68	12°04	0,04370	0,04365	3 0 0
m	3,22	13°47	0,05649	0,05652	0 3 0
f	3,06	14°33	0,06311	0,06441	0 3 1
m*	2,89	15°27	0,07097	0,07101	0 0 3
m*	2,84	15°45	0,07429	0,07521	3 0 2
m	2,69	16°37	0,08178	0,08214	1 1 3
m	2,49	18°03	0,09601	0,09613	0 2 3
m	2,43	18°30	0,10068	$\begin{Bmatrix} 0,10017 \\ 0,10033 \\ 0,10048 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3 3 0 \\ 3 2 2 \\ 0 4 0 \end{Bmatrix}$
m*	2,28	19°45	0,11418	0,11466	3 0 3

tf	2,23	20°12	0,11923	0,11988	2 4 0
tf	2,15	20°58	0,12804	0,12753	0 3 3
F	2,11	21°21	0,13254	$\begin{Bmatrix} 0,13173 \\ 0,13204 \\ 0,13238 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3 & 3 & 2 \\ 0 & 4 & 2 \\ 1 & 3 & 3 \end{Bmatrix}$
f	2,07	21°49	0,13811	0,13689	1 4 2
F	2,01	22°30	0,14645	0,14693	2 3 3
f	1,94	23°22	0,15730	0,15700	0 5 0
f	1,86	24°29	0,17175	$\begin{Bmatrix} 0,17149 \\ 0,17118 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 & 4 & 3 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix}$
f	1,84	24°48	0,17594	$\begin{Bmatrix} 0,17569 \\ 0,17634 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3 & 4 & 2 \\ 1 & 4 & 3 \end{Bmatrix}$
f	1,79	25°27	0,18466	0,18566	5 3 1
m	1,77	25°47	0,18920	0,19089	2 4 3
tf	1,71	26°48	0,20329	0,20353	0 1 5
tf	1,68	27°15	0,20965	0,20933	5 3 2
tf	1,62	28°24	0,22622	$\begin{Bmatrix} 0,22608 \\ 0,22672 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 & 6 & 0 \\ 0 & 4 & 4 \end{Bmatrix}$
tf	1,59	28°54	0,23356	0,23397	0 6 1
tf	1,57	29°24	0,24099	0,24090	3 0 5
f	1,55	29°45	0,24623	0,24612	1 4 4
m ⁻	1,51	30°37	0,25938	0,25862	1 3 5
m ⁻	1,44	32°12	0,28396	$\begin{Bmatrix} 0,28324 \\ 0,28404 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 & 5 & 4 \\ 0 & 0 & 6 \end{Bmatrix}$
m ⁻	1,40	33°24	0,30303	0,30344	2 0 6

$$\begin{cases} a = 11,07 \text{ \AA} \\ b = 9,73 \text{ \AA} \\ c = 8,68 \text{ \AA} \end{cases}$$

La masse volumique trouvée par picnométrie dans le système ($\rho = 2,04 \text{ g/cm}^3$) montre qu'il y a une molécule par maille.

2/ Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

La thermogravimétrie effectuée sous air à vitesse de chauffe de $4^\circ/\text{mn}$ (fig. 26) ne laisse pas apparaître de palier au cours de la décomposition. La thorine finale est souillée de carbone qui est brûlé en quelques heures lorsqu'on maintient l'échantillon à 500° .

L'analyse thermique différentielle (fig. 27) sous courant d'azote sec, à la vitesse de chauffe de $10^\circ/\text{mn}$, montre une série de pics qu'il n'est pas possible d'interpréter avec certitude, mais qui peuvent être dus au départ successif d'eau, d'oxalate d'ammonium et à la décomposition de l'oxalate de thorium. Nous rejoignons ainsi les conclusions de GOLOVNIA et BOLOTOVA [62] qui donnent des courbes analogues aux nôtres pour le sel $2 \text{ U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $8 \text{ H}_2\text{O}$.

V - Essai de préparation du sel double mixte

La solubilité de l'oxalate d'uranium IV est bien plus importante que celle de l'oxalate de thorium dans les solutions aqueuses d'oxalate d'ammonium. Les points C et D de la figure 25 sont en effet deux points de la courbe de solubilité relative à l'oxalate d'uranium.

Ceci explique pourquoi toutes nos tentatives en vue de préparer un sel double mixte du type $2 \text{ U Th}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $7 \text{ H}_2\text{O}$, ont échoué.

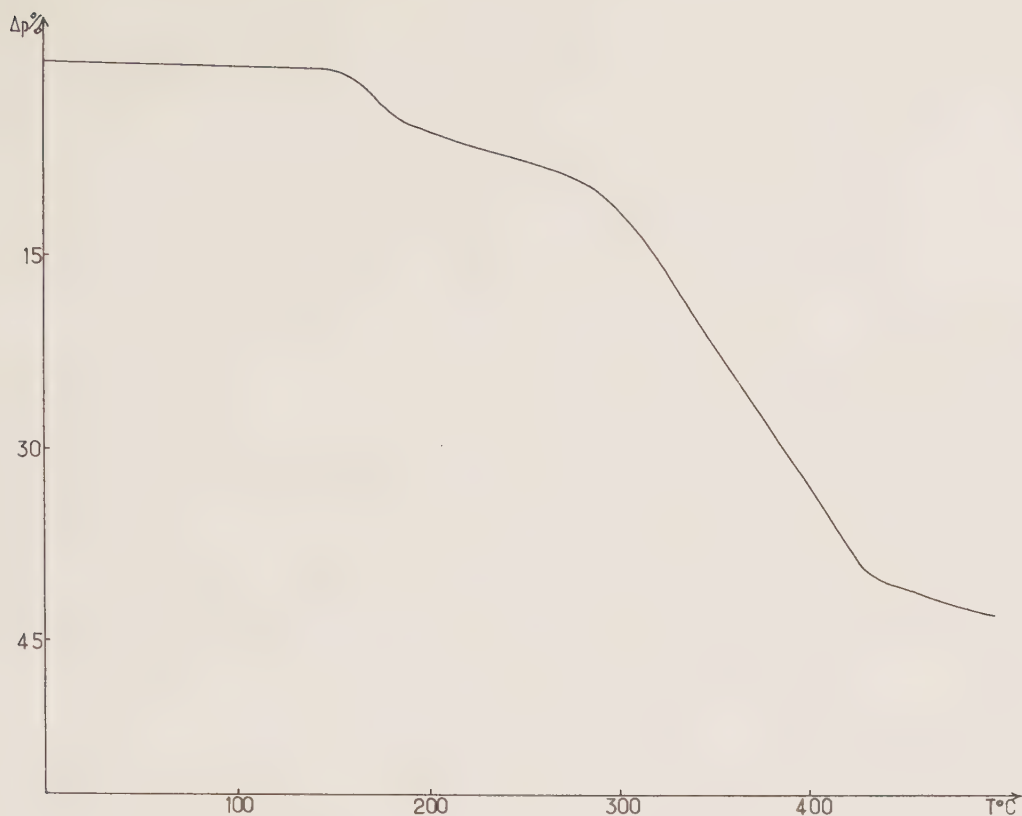


Figure 26 - Thermogravimétrie sous air de l'oxalate double "2,1,7.". Vitesse de chauffe : $4^{\circ}/\text{mn}$.

VI - Conclusion

Nous n'avons pas réussi à obtenir, à partir des solutions d'oxalate de thorium et d'uranium IV dans l'oxalate d'ammonium, un oxyde mixte bien défini utilisable dans une étude fondamentale de catalyse. Cependant, un catalyseur à base d'oxydes d'uranium et de thorium déposé sur support selon ce mode de préparation a déjà fait ses preuves dans une application pratique [63].

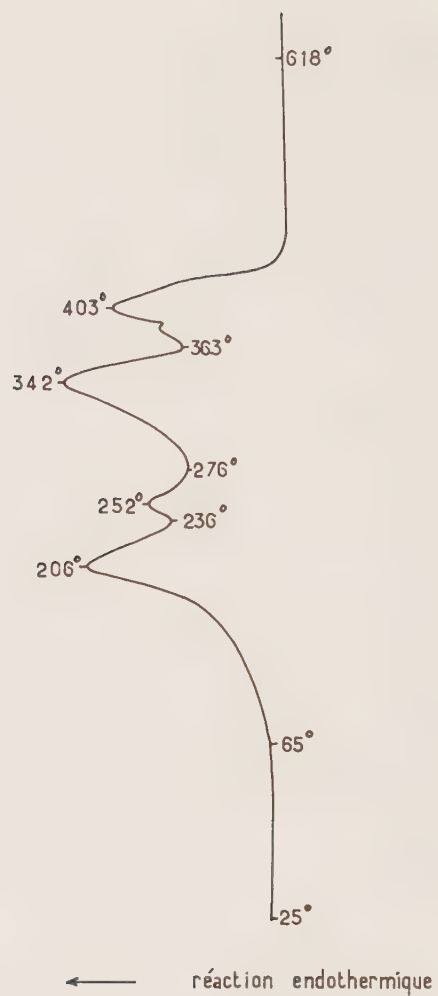


Figure 27 - Analyse thermique différentielle sous courant d'azote de l'oxalate double "2,1,7.". Vitesse de chauffe : 10°/mn.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons mené ce travail avec le souci constant de son but final, c'est-à-dire l'obtention d'un catalyseur à base d'oxyde d'uranium IV qui puisse être préparé et utilisé dans des conditions reproductibles.

C'est pourquoi nous nous sommes d'abord adressé à la décomposition thermique des oxalates d'uranyle et d'uranium IV, en raison de la surface spécifique relativement considérable des oxydes auxquels elle conduit. Nous avons ainsi été amené à isoler et à analyser des phases intermédiaires, en particulier des hydrates, décrits pour la première fois. La réactivité des oxydes d'uranium obtenus a dépassé nos objectifs puisqu'elle avait pour conséquence une modification de leur composition et éventuellement de leur structure lorsqu'ils étaient placés dans l'air.

Nous avons donc incorporé l'uranium IV à la thorine par l'intermédiaire de l'oxalate mixte uranium-thorium. Nous avons reconnu que ce dernier n'était de composition homogène que dans des conditions bien précises de préparation : addition de la solution des nitrates à une solution d'acide oxalique maintenue à saturation. La nécessité d'avoir une aire spécifique et une pureté superficielle (absence de carbone) aussi grandes que possible nous ont conduit à fixer ainsi les conditions de la calcination : milieu ambiant : oxygène, température : 500°C, durée : 24 heures. L'oxyde mixte obtenu a la structure cubique des oxydes composants lorsque la concentration atomique de l'uranium ne dépasse pas 0,35. La structure superficielle coïncide avec la structure massique. Un tel oxyde contient un excès d'oxygène, variable avec la température et la pression partielle de ce gaz. Cette non-stoechiométrie, inévitable puisque liée au passage facile de U^{4+} à U^{5+} ou U^{6+} ne nous paraît pas constituer un obstacle à l'étude fondamentale de cet oxyde comme catalyseur. Elle le prédestine au contraire, à l'exemple de NiO, ZnO à la catalyse des réactions d'oxydo-réduction, et le développement de notre travail dans cette direction est actuellement en cours.

Nos tentatives pour préparer un oxyde mixte à partir des sels doubles formés avec l'oxalate d'ammonium ont échoué, en raison de la solubilité trop différente des sels d'uranium et de thorium. Il reste que nous avons pu préciser le diagramme ternaire $Th(C_2O_4)_2 / (NH_4)_2C_2O_4 / H_2O$ à 25°C, et donner pour la première fois la structure du sel "2,1,7.". Nous avons pu également solubiliser en milieu oxalate d'ammonium aqueux les oxalates de thorium et d'uranium. Une telle solution pourrait peut être se prêter à la préparation directe des oxydes mixtes par électrodialyse, ou plus directement encore se comporter comme catalyseur homogène de diverses réactions d'oxydo-réduction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rapport américain - O.R.N.L. 2889.
- [2] Rapport américain - T.I.D. 8203, 1960.
- [3] M. PRETTRE - J. Chim. phys., 1954, 51, 409.
- [4] F. HUND et G. NIESSEN - Z. Elektrochem., 1952, 56, 972.
- [5] J. ANDERSON, D. EDINGTON, L. ROBERTS et E. WAIT - J. chem. Soc., 1954, 3324.
- [6] E. LYNCH - Rapport américain T.I.D. 7637, 1961.
- [7] B. CLAUDEL - Thèse, Lyon, 1962.
- [8] J. VERON - Thèse, Lyon, 1963.
- [9] B. CLAUDEL, F. JUILLET, Y. TRAMBOUZE et J. VERON - Actes du 3e Congrès International de Catalyse, p. 214. 1964.
- [10] B. GRUNDY et A. HAMER - J. inorg. nucl. Chem., 1961, 23, 148.
- [11] Rapport américain, T.I.D. 7655.
- [12] Rapport américain, T.I.D. 7637, 1961.
- [13] R. BURD et G. GOWARD - rapport américain, W.A.P.D. 205, 1959.
- [14] G. CHARLOT - Analyse Quantitative Minérale, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 956.
- [15] J. FRITZ et J. FORD - Anal. Chem., 1953, 88, 1640.
- [16] F. GRONVOLD - J. inorg. nucl. Chem., 1955, 1, 357.
- [17] W. ZACHARIASEN - Phys. Rev., 1948, 73, 1104.
- [18] H. KLUG et L. ALEXANDER - X Ray Diffraction Procedures, J. Wiley Ed., New-York, 1954, p. 291.
- [19] D. WEIGEL - Thèse, Paris, 1960.
- [20] B. CLAUDEL, P. BUSSIÈRE, J.P. RENOUF, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE - J. Chim. phys., 1961, 58, 668.
- [21] P. TURLIÈRE - Thèse, Lyon, 1959.
- [22] C. MAZIERES - Bull. Soc. chim. Fr., 1961, 1695.
- [23] W. OECHSNER DE CONINCK et A. RAYNAUD - Bull. Soc. chim., Fr. 1912, 531.
- [24] E. STARITZKY et D. CROMER - Anal. Chem., 1956, 28, 1353.
- [25] A. BOULLE, R. JARY, et M. DOMINÉ-BERGES - C.R. Acad. Sci., 1950, 230, 300.
- [26] H. HOEKSTRA, A. SANTORO et S. SIEGEL - J. inorg. nucl. Chem., 1961, 18, 166.
- [27] V. PADMANABHAN, S. SORAIYA et A. SUNDARAN - J. inorg. nucl. Chem., 1960, 12, 356.
- [28] R. BRESSAT, B. CLAUDEL et Y. TRAMBOUZE - Bull. Soc. Chim. Fr., 1963, 464.
- [29] R. BRESSAT, B. CLAUDEL et Y. TRAMBOUZE - J. Chim. phys., 1964, 816.

- [30] K. KOHLSCHUTTER et H. ROSSI - Ber., 1901, 34, 1472.
- [31] I. JENKINS, F. MOORE et J. WATERMAN - Chem. Ind., 1963, 35.
- [32] F. CAPPELINA, V. CARASSITI et G. FABBRI - Ann. Chim. (Italie), 1960, 50, 615.
- [33] W. WENDLANDT, T. GEORGE et G. HORTON - J. inorg. nucl. Chem., 1961, 17, 273.
- [34] A. GRINBERG - Chem. Abstr., 1959, 53, 8907 d.
- [35] P-E. WENGER - Analyse Qualitative Minérale, Dunod, Paris, 1955.
- [36] D. BHARADWAJ et A. VASUDEVA MURTHY - Indian Journal of Chemistry, 1964, 2, 391.
- [37] R. BRESSAT, B. CLAUDEL et Y. TRAMBOUZE - J. Chim. phys., 1963, 1265.
- [38] I. JENKINS, F. MOORE et M. WATERMAN - J. inorg. nucl. Chem., 1965, 27, 77.
- [39] H. HOEKSTRA et S. SIEGEL - J. inorg. nucl. Chem., 1961, 17, 154.
- [40] O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS - Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, 1956, p. 228.
- [41] Y. CARTERET, P. CHENEBAULT et R. DELMAS - Brevet français, 1962, 1270, 571.
- [42] W. LAMBERTSON, M. MUELLER et F. GUNZEL - J. am. ceram. Soc., 1953, 36, 397.
- [43] H. FRIEDMAN - Rapport américain, T.I.D. 7655.
- [44] M. KHARKHANAVALA et A. MOMIN - J. nucl. Mat., 1964, 11, 114.
- [45] W. TRZEBIATOWSKI et P. SELWOOD - J. am. chem. Soc., 1950, 72, 4504.
- [46] J. ROBIN - Bull. Soc. Chim. Fr., 1953, 1078.
- [47] A. CACCIARI, G. COGLIATI, R. DE LEONE et S. FERRARI - Brevet belge, 1962, 620.944.
- [48] A. BADARD et J. PARIS - C.R. Acad. Sci., 1963, 3421.
- [49] A. WELLS - Structural Inorganic Chemistry, 3e Ed., Oxford, 1962, p. 71.
- [50] G. BRAU, R. BRESSAT, B. CLAUDEL, Y. TRAMBOUZE et H. URBAIN - C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 1981.
- [51] D. O'CONNOR - Energie Nucléaire, 1959, 1, 9.
- [52] J. BELLE - Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications, U.S. Atomic Energy Commission, 1961, p. 291.
- [53] H. FRIEDMAN et R. THOMA - Rapport américain O.R.N.L. 3417, 1963.
- [54] P. PERIO - Thèse, Paris, 1955.
- [55] G. CHARLOT - Analyse Quantitative Minérale, Masson et Cie, 1955, p. 458.
- [56] J. PARIS - Thèse, Lyon, 1963.
- [57] R. MEYER et O. HAUSER - Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, F. Enke Ed., Stuttgart, 1912.
- [58] Analytical Chemistry of Uranium (Translated from russian) Oldbourne Press, Londres, 1963.
- [59] O. HAUSER et F. WIRTH - Z. anorg. Chem., 1912, 78, 75.
- [60] B. BRAUNER - J. chem. Soc., 1898, 73, 951.
- [61] A. GRINBERG, G. PETERJACK et L. EVTEEV - Zh. neorg. Khim., 1958, 3, 204.
- [62] V. GOLOVNIA et G. BOLOTOVA - Zh. neorg. Khim., 1964, 9, 283.
- [63] R. BARDET - Thèse C.N.A.M., Lyon, 1965.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	11
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
A - MATIERES PREMIERES	13
B - TECHNIQUES D'ANALYSE	13
I - Analyses chimiques	13
1/ Dosage de l'uranium	13
2/ Dosage du thorium	15
II - Analyses spectrographiques	17
III - Analyse du thorium par comptage de la radioactivité	17
IV - Analyse radiocristallographique	18
V - Analyse par diffraction électronique	19
C - TECHNIQUES DE DETECTION DES ETAPES REACTIONNELLES	19
I - Thermogravimétries	19
II - Analyse thermique différentielle	19
III - Méthode du pouvoir émanateur	19
IV - Utilisation simultanée des trois méthodes	20
CHAPITRE II - ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES OXALATES D'URANYLE ET D'URANIUM IV	21
A - OXALATE D'URANYLE	21
I - Rappel des travaux antérieurs	21
II - Préparation du trihydrate	21
III - Décomposition thermique de l'oxalate d'uranyle trihydraté	22
1/ Observations qualitatives	22
2/ Emploi simultané de T.G., A.T.D. et M.P.E.	22
3/ Etude radiocristallographique des phases isolées	26
B - OXALATE D'URANIUM IV	30
I - Rappel des travaux antérieurs	30
II - Préparation de l'hexahydrate	31

	Pages
III - Décomposition thermique de l'oxalate d'uranium IV	31
1/ Observations qualitatives	31
2/ Emploi simultané de T.G., A.T.D. et M.P.E.	32
3/ Etude radiocristallographique des différentes phases isolées	32
C - ETUDE DU PRODUIT FINAL	38
I - Analyse chimique et radiocristallographique	38
II - Mesure des surfaces spécifiques	39
III - Etude particulière des oxydes obtenus par décomposition sous vide	39
D - CONCLUSION DE L'ETUDE	40
CHAPITRE III - LES OXALATES MIXTES URANIUM-THORIUM ET LES OXYDES ISSUS DE LEUR DECOMPOSITION THERMIQUE	41
A - LES OXALATES MIXTES URANIUM-THORIUM	41
I - Rappel des travaux antérieurs	41
II - Etude des oxalates mixtes	41
1/ Préparation	41
2/ Relation entre les compositions des phases liquide et solide	41
3/ Miscibilité des oxalates d'uranium et de thorium	42
4/ Analyse de l'oxalate mixte A en cours de précipitation	42
III - Etude des conditions d'obtention d'oxalates mixtes homogènes	44
Propriétés des oxalates mixtes d'uranium-thorium homogènes	45
1/ Analyse radiocristallographique	45
2/ Analyse thermogravimétrique	45
3/ Analyse thermique différentielle	45
IV - Propriétés des oxalates d'uranium-thorium homogènes	45
V - Conclusion	45
B - LES OXYDES MIXTES URANIUM-THORIUM	45
I - Rappel des travaux antérieurs	45
1/ Etude de la démixtion	45
2/ Ecart à la stoechiométrie	49
II - Préparation des oxydes mixtes uranium-thorium	50
1/ Décomposition des oxalates mixtes à 380°C pendant 24 heures	50
2/ Décomposition des oxalates mixtes à 500°C pendant 24 heures en courant d'oxygène	51
3/ Etude physicochimique de quelques oxydes mixtes	53
III - Conclusion	53
CHAPITRE IV - ESSAIS DE PREPARATION DE $2 U_x Th_{1-x} (C_2O_4)_2$, $(NH_4)_2 C_2O_4$, $7 H_2O$	55
I - Rappel des travaux antérieurs	55
1/ Oxalate de thorium	55
2/ Oxalate d'uranium IV	55
II - Etablissement du diagramme ternaire $Th(C_2O_4)_2 / (NH_4)_2 C_2O_4 / H_2O$	55
III - Préparation de l'oxalate double "2,1,7."	57

	Pages
IV - Etude physicochimique de l'oxalate double "2,1,7."	57
1/ Analyse radiocristallographique	57
2/ Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	58
V - Essais de préparation du sel double mixte	58
VI - Conclusion	59
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	61
BIBLIOGRAPHIE	63

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES CATALYSEURS ORGANO-METALLIQUES

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,
J. BRACONNIER

Vu :
Les Membres du Jury,
M. PRETTRE
J. COLOGNE
C. EYRAUD
Y. TRAMBOUZE
B. CLAUDEL

Vu et accordé
le permis d'imprimer :
Lyon, le 17 Mai 1965
Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université,
P. LOUIS

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 203
1965

